

anno I - N° 3 - MAGGIO/GIUGNO 2017

La **Chimica e Industria** online

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana



ISSN 2283-544X

**In questo numero si parla di:
polimeri, nanotecnologie, sicurezza nelle bioraffinerie, chimica nello sport, Primo Levi**



80
years
1937-2017

80 anni di **professionalità** e **competenze** per la realizzazione di nuove opere edili, il restauro e la conservazione di significativi edifici del patrimonio artistico e culturale in tutto il mondo.

MAPEI. PARTNER MONDIALE DEI COSTRUTTORI.

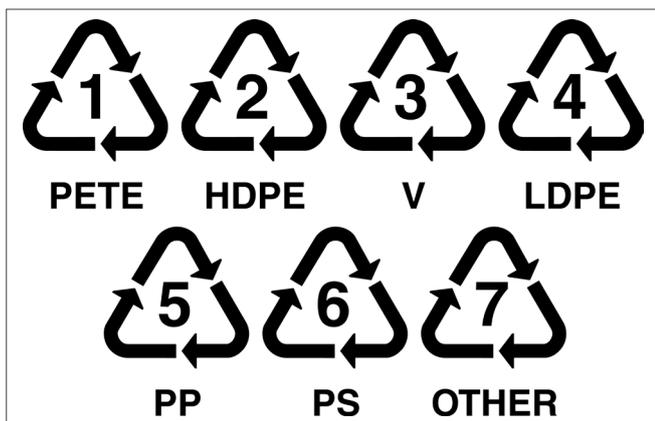


LE ESIGENZE DI INNOVAZIONE NEL SETTORE DELLA FILIERA DELLA PLASTICA



Negli ultimi decenni, le materie plastiche hanno consentito numerosi progressi tecnologici che hanno portato a nuove soluzioni progettuali, miglioramenti nelle prestazioni e risparmi. La filiera della plastica consiste nella produzione dei polimeri, nella loro trasformazione a prodotti, nei macchinari di produzione di plastica e gomma e nella fase di fine vita. La plastica ci fa risparmiare risorse ed energia, consente migliori e più ricchi raccolti della nostra agricoltura, contribuisce a ridurre le emissioni e l'impatto ambientale attraverso l'isolamento degli edifici e ci permette di utilizzare l'energia proveniente da fonti rinnovabili in maniera ottimale. I materiali richiesti dall'industria manifatturiera devono rispondere alle seguenti esigenze: sicurezza, basso impatto ambientale, durabilità, praticità, leggerezza, riutilizzo e biocompatibilità. Le plastiche soddisfano tutte

queste esigenze ed i vantaggi rispetto ad altri materiali sono: isolamento acustico, termico, elettrico, meccanico, resistenza alla corrosione, inerzia chimica, inattaccabilità da parte di funghi, batteri e muffe, facile lavorabilità, basso prezzo e colorabilità. Le plastiche vengono utilizzate in tutti i settori della vita quotidiana: tessile-abbigliamento, automobile-trasporti-aerospaziale, elettrico ed elettronica, meccanica, imballaggio, biomedicale, edilizia, arredo, energie rinnovabili e agricoltura. Sono tre i tipi di polimeri utilizzati: termoindurenti, termoplastici e elastomeri. In aggiunta ci sono i compound, polimeri ai quali vengono aggiunti additivi. Nel trasporto e nell'aerospaziale i vantaggi della plastica risiedono nella diminuzione del peso dei materiali per ridurre il consumo di combustibile e nell'aumentare il livello di sicurezza e di performance e nel migliorare estetica e comfort (grazie anche alla proprietà delle materie plastiche di poter assumere qualsiasi forma). Gli stessi vantaggi della plastica sono anche sfruttati nei settori elettrico, elettronico e meccanico e le innovazioni previste riguardano la messa a punto di nuovi polimeri per sensori e batterie, la realizzazione di schermi piatti e flessibili, per le batterie a litio-zolfo, che rappresentano il futuro delle batterie ricaricabili. Altre innovazioni previste sono l'uso delle plastiche nei sensori, nei circuiti stampati, nei circuiti digitali, nei sensori d'immagine, nei transistor organici a film sottile e nella tecnologia delle stampanti a 3D. Nell'imballaggio per gli alimenti il vantaggio dell'uso della plastica risiede nella sicurezza di alimenti e bevande, nel diminuire gli



sprechi alimentari (perché consentono un allungamento della vita dei prodotti) e nell'aumentare le proprietà nutrizionali e qualitative. Per il tessile e per l'abbigliamento l'innovazione consiste nel creare nuovi tessuti con fibre innovative o polimeri intelligenti (a memoria di forma o che rispondono in modo adattivo alle condizioni climatiche) o creare, mediante l'uso di nanotecnologie, fibre con proprietà antibatteriche, antistatiche, anti-UV, ignifughe, autopulenti e nuovi tessuti industriali.

Altri settori di innovazione sono la messa a punto di tessuti sintetici con proprietà vicine a quelle naturali (luminosità e morbidezza), come seta, lana e cotone, tessuti o fibre ecosostenibili, ossia fibre ottenute dal riciclo della plastica (come per esempio i jeans ottenuti dal riciclo di poliesteri di bottiglie) e tessuti utilizzati nel medicale che permettono un monitoraggio medico e la registrazione di segnali fisiologici. In particolare sono utilizzati poliesteri, poliammidi, nylon, polietilene, kevlar; in alcuni casi è possibile utilizzare insieme polimeri sintetici e naturali.

Nel settore dei materiali per l'edilizia la leggerezza, la riduzione dei costi di manodopera e la necessità di minore manutenzione sono fra i vantaggi più apprezzati per l'uso delle plastiche. Usi innovativi sono negli esterni per impermeabilizzare le strutture, per l'isolamento acustico e termico, per aumentare il risparmio energetico e creare componenti per il design, l'uso di lastre termoindurenti in materiale cellulare per aumentare la durabilità proteggendo edifici da agenti atmosferici e l'utilizzo nelle condutture per il riscaldamento dell'acqua potabile e delle acque reflue. Nel settore delle energie rinnovabili l'utilizzo delle plastiche è nei collettori fotovoltaici, nelle celle a combustibile ad idrogeno, nelle pale eoliche realizzate

con resine termoindurenti rinforzate con fibre di vetro. In particolare saranno due i tipi di plastiche innovative maggiormente utilizzati nel futuro: materiali compositi e bioplastiche. I materiali compositi sono costituiti da materiale polimerico con fibre di carbonio o di vetro e sono utilizzati nell'aerospaziale e nelle pale eoliche per aumentare la resistenza, la leggerezza e la flessibilità. Le bioplastiche sono materiali polimerici prodotti tutti o in parte da sostanze rinnovabili e si dividono in due classi: bioplastiche biodegradabili e compostabili, che sono prodotti innovativi; bioplastiche non biodegradabili, nelle quali il processo è innovativo e viene solo utilizzata una materia prima ottenuta da rinnovabili, come per esempio il bioetanolo ottenuto per fermentazione da biomasse.

Il fine vita della plastica s'identifica in quattro diverse strategie: il riutilizzo, il riciclo, il recupero energetico e la collocazione in discarica. Il riutilizzo, impiegato essenzialmente per i contenitori in plastica e per le bottiglie, è solo un'alternativa per diminuire la quantità di plastica a fine vita. Il riciclo per realizzare nuovi beni con le stesse funzioni precedenti o con altre funzioni viene effettuato dopo selezione dei rifiuti da ditte specializzate, mentre il recupero energetico avviene per combustione di rifiuti plastici insieme anche ad altri rifiuti in termovalorizzatori, utilizzando il calore per teleriscaldamento, o per climatizzazione in estate, o per produrre energia per scopi industriali, come nei cementifici.

In futuro, tuttavia, non si dovrà parlare di fine vita in una strategia di economia circolare. Le spinte all'innovazione nella filiera della plastica non si limitano solo con interventi sulla natura delle plastiche ottenute, ma anche sui macchinari di loro lavorazione. A conclusione di questa fotografia entusiasmante delle plastiche, non si può non menzionare il grave e drammatico inquinamento delle acque da parte dei rifiuti plastici, come ci è stato ricordato nella giornata mondiale degli oceani avvenuta a giugno. Infine ci inorgolisce che il dott. Daniele Ferrari amministratore delegato di Versalis e presidente di Matrica è stato nominato presidente di PlasticsEurope; inoltre ci rallegriamo che l'ing. Massimo Covezzi, presidente di Basell Poliolefine, è diventato presidente di PlasticsEurope Italia e che l'ing. Giuseppe Riva, ex collaboratore della nostra rivista, ne rimane il direttore.

QUANDO FINISCE IL SUV,
COMINCIA STELVIO.



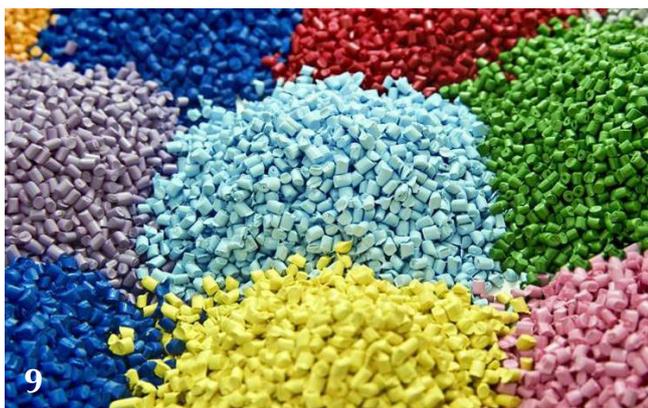
ALFA ROMEO STELVIO

Val. Max. consumi ciclo combinato (l/100 km) 7. Emissioni CO₂ (g/km) 161.

La meccanica delle emozioni



Copertina: per gentile concessione SPIN-PET Srl, Pisa



EDITORIALE

- 3** LE ESIGENZE DI INNOVAZIONE NEL SETTORE DELLA FILIERA DELLA PLASTICA
Ferruccio Trifirò

CHIMICA & POLIMERI

- 9** INNESTO DI GRUPPI POLARI SU POLIOLEFINE
Mauro Aglietto, Francesco Ciardelli, Francesca Cicogna, Serena Coiai, Elisa Passaglia, Marco Bernabò, Giampiero Suffredini

- 16** NANOCARTA DI CELLULOSA: PROPRIETÀ E PROSPETTIVE
Alessandra Operamolla

CHIMICA & AMBIENTE

- 22** GREEN CHEMISTRY: MODA O NECESSITÀ?
Giuseppe Guercio, Carla De Faveri, Mariano Stivanello

CHIMICA & NANOTECNOLOGIE

- 28** FUNZIONALIZZAZIONE ORGANICA DI NANOSTRUTTURE DI CARBONIO PER LO SVILUPPO DI MATERIALI INTELLIGENTI A BASE POLIMERICA
Teresa Gatti, Nicola Vicentini, Enzo Menna, Michele Maggini

- 36** SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI "CHINI CLUSTER": QUATTRO DECADI DI RICERCA VERSO LA COMPrensIONE DEL NANOMONDO
Iacopo Ciabatti, Cristina Femoni, Maria Carmela Iapalucci, Stefano Zacchini

- 42** PREPARAZIONE DI NANOANTIMICROBICI ATTRAVERSO *LASER ABLATION* IN LIQUIDO PER APPLICAZIONE IN IMBALLAGGI ALIMENTARI
Maria Chiara Sportelli, Annalisa Volpe, Rosaria Anna Picca, Antonio Ancona, Pietro Mario Lugarà, Amalia Conte, Matteo Alessandro Del Nobile, Nicola Cioffi

CHIMICA & SICUREZZA

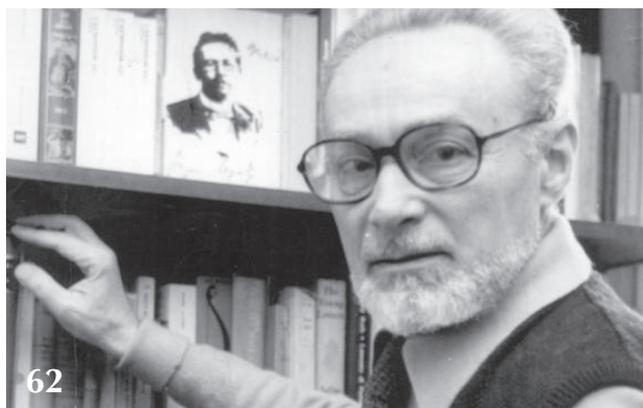
- 48** FIRE PROTECTION OF BIOETHANOL STORAGE TANKS: THE PRACTICAL EXPERIENCE OF AN ITALIAN BIOREFINERY
Roberto Lauri, Barbara Grospietro, Alberto Cova, Daniele Salvatore Accardi, Biancamaria Pietrangeli

CHIMICA & SPORT

- 56** LA CHIMICA NELLO SPORT PARTE 1: INTEGRATORI ALIMENTARI E ANTIDOPING
Rosario Nicoletti, Franco Alhaique, Luigi Campanella, Romualdo Caputo, Domenico Misiti, Gianfranco Scorrano



56



62

PAGINE DI STORIA

62 L'ANTOLOGIA PERSONALE DI PRIMO LEVI
Marco Taddia

DALLA LETTERATURA

66 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

68 METANO, TERREMOTI E ALTRE STORIE
Claudio Della Volpe



68



http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo

DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini
Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano - tel. +39 345 0478088
anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE

Alessandro Abbotto, Nicola Cardellicchio, Martino Di Serio,
Daniele Donati, Matteo Guidotti, Oreste Piccolo, Anna Simonini,
Marco Taddia, Ferruccio Trifirò, Fiorenza Viani, Paolo Zanirato

COMITATO SCIENTIFICO

Angela Agostiano, Alberto Albinati, Vincenzo Barone,
Luigi Campanella, Sergio Carrà, Donatella Caruso,
Silvia Colombo, Gabriele Costantino, Gianluca Farinola,
Carla Isernia, Aldo Laganà, Francesco Paolucci, Italo Pasquon,
Francesco Luigi Pignataro, Raffaele Riccio, Adriana Saccone,
Elena Selli, Lucia Toniolo, Giovanni Villani



HANNO COLLABORATO

Silvia Cauteruccio, Monica Civera,
Claudio Della Volpe, Pierfausto Seneci

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini - info@hamletcommunication.com - Skype: hamlet262

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl
Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)
Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256
agicom@agicom.it
Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl
Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017
ISSN 2283-544X

Guarnizioni industriali e prodotti tessili per l'isolamento termico



Trecce in vetro



Coprivalvola



Texlon piattina soffice



Guarnizioni in kepan



Texlon adesiva



Metaltex

TEXPACK®

Richiedete il catalogo generale al nostro Customer Service

Texpack srl - unipersonale Via Galileo Galilei, 24 - 25030 Adro (BS) Italia
Tel. +39 030 7480168 - Fax +39 030 7480201 - info@texpack.it - www.texpack.it



MAURO AGLIETTO, FRANCESCO CIARDELLI
SPIN-PET SRL, UNIVERSITÀ DI PISA
FRANCESCA CICOGNA, SERENA COIAI, ELISA PASSAGLIA
ICCOM-CNR, PISA
MARCO BERNABÒ, GIAMPIERO SUFFREDINI
AUSERPOLIMERI SRL, PIAN DI COREGLIA (LU)
CIARDELLI@SPINPET.IT

INNESTO DI GRUPPI POLARI SU POLIOLEFINE

Viene presentata la preparazione di polimeri funzionalizzati delle olefine (etilene e propilene) mediante innesto nel fuso di derivati maleici per via radicalica. Questa reazione semplice permette di produrre compatibilizzanti ed adesivi per materiali complessi, miscele, compositi e nanocompositi eterofasici ove le due fasi interagiscono grazie all'adesione interfacciale.

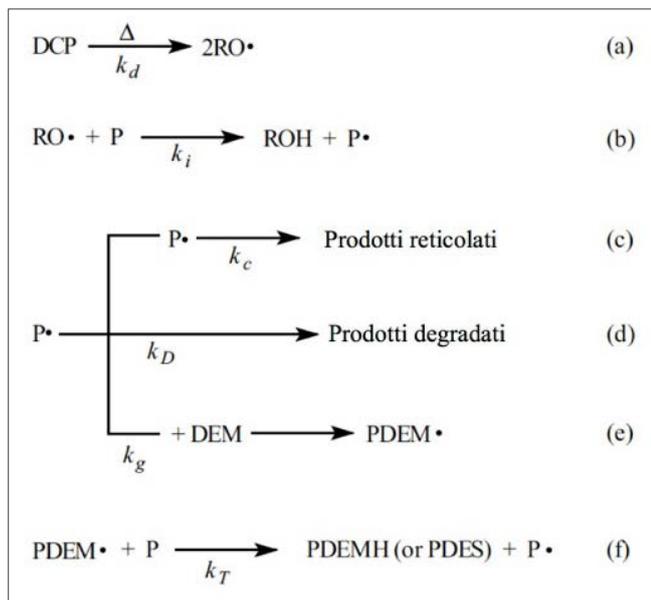
Sin dalla loro scoperta negli anni Cinquanta grazie al lavoro di Karl Ziegler e Giulio Natta (premi Nobel per la Chimica nel 1963) le poliolefine (PO), polimeri dell'etilene e del propilene, hanno avuto un impatto enorme sulla produzione delle materie plastiche e su molte delle attività umane.

L'evoluzione di questi materiali verso applicazioni sempre più ampie e mirate ha seguito l'iter da omopolimeri (polietilene e polipropilene) a copolimeri, in cui varie olefine sono presenti, per poi passare a sistemi strutturalmente complessi, quali le miscele con altri polimeri (blends) e i compositi, sistemi con PO e carica di vario tipo (vetro, metalli, inorganici), fino ai nanocompositi dove le cariche hanno dimensioni nanometriche.

Nei sistemi eterofasici, quali blends e compositi, è fondamentale la gestione delle proprietà interfacciali per garantire l'adesione tra le diverse fasi, la dispersione e il sinergismo nella determinazione delle proprietà. Molti dei componenti impiegati con le PO differiscono da queste ultime per la diversa polarità. Le PO sono altamente oleofile, idrorepellenti, mentre molti polimeri, inclusi i biopolimeri, le cariche e le nanocariche sono in generale polari ed idrofile.

Disporre quindi di composti capaci di creare un'interfaccia compatibile è apparso necessario per sviluppare nuovi materiali per applicazioni industriali avanzate.

In Italia lo studio fu avviato sia al CNR di Napoli [1, 2] che all'Università di Pisa [3-6] già negli anni Ottanta, studiando l'innesto di anidride maleica (MAH) al polietilene (PE) e al polipropilene (PP), operando nel fuso con iniziatori radicalici secondo una metodologia studiata anche negli USA [7, 8]. L'introduzione di gruppi funzionali polari e reattivi sulle catene poliolefiniche è stata realizzata per la prima volta mediante reazione di innesto di MAH effettuata sul polimero fuso in presenza di perossido [9]. La reazione ha trovato un immediato successo applicativo per la sua semplicità ed economicità e sono stati condotti molti studi sia in laboratori industriali che accademici per la produzione di materiali polimerici innovativi a partire da PO. La reazione viene condotta sul polimero allo stato fluido in un processo caratterizzato da un gradiente crescente di temperatura per realizzare le condizioni reologiche ottimali in dipendenza del peso molecolare, dell'eventuale cristallinità e del relativo punto di fusione. La letteratura scientifica e le applicazioni sono estremamente ampie e sviluppate. In questo articolo si descrive sinteticamente lo sviluppo dalle origini fino alle applicazioni del percorso iniziato all'Università di Pisa e attualmente presente nell'industria e nel mercato grazie ad Auserpolimeri, mentre SPIN-PET Srl, come spin-off dell'Università di Pisa, favorisce il trasferimento industriale di tale tecnologia.



Schema 1 - Schema semplificato del processo di funzionalizzazione radicalica di una PO (P) con dicumil perossido (DCP = ROOR) come iniziatore radicalico e DEM come monomero insaturo funzionalizzante

Fondamenti e sviluppi del processo

L'elevata temperatura e la presenza di radicali liberi prodotti dalla decomposizione dei perossidi provoca, accanto alla desiderata reazione di innesto del monomero funzionale, tipicamente MAH o suoi derivati esterei come il dietil maleato (DEM), anche indesiderate reazioni secondarie, quali la degradazione e la reticolazione (Schema 1).

Il sistema di reazioni indicato nello Schema 1 può essere opportunamente guidato verso la reazione target di funzionalizzazione attraverso un'accurata scelta dei reagenti e l'ottimizzazione delle condizioni di lavorazione sulla base della struttura/architettura delle PO e della loro reattività specifica. In particolare, sono stati raccolti dati dettagliati circa l'influenza dei parametri molecolari, in termini di struttura primaria della PO di partenza, tipo e contenuto di perossido, tipo e contenuto di monomero funzionalizzato, così come della temperatura e della durata della reazione [10-13]. Da questi studi è stato ulteriormente evidenziato come la tendenza a degradare aumenti con l'aumentare del contenuto di omosequenze di unità monomeriche derivate da 1-olefine (ad esempio propilene) mentre quella reticolare aumenta con il contenuto di sequenze lineari di unità etileniche. Per ciascun tipo di PO è stato possibile indicare un intervallo di composizioni in alimentazione, riferito al rapporto molare monomero funzionalizzante/perossido, all'interno del quale

la reazione è descrivibile con un semplice modello matematico basato sulla sola reazione di innesto e dove il grado di funzionalizzazione molare (FD) risulta proporzionale alla concentrazione di monomero (DEM) secondo l'equazione:

$$d\text{FD}/dt = k[\text{DEM}]$$

dove k è una funzione di concentrazione e dissociazione dell'iniziatore ed è inversamente proporzionale alla costante della reazione di termine.

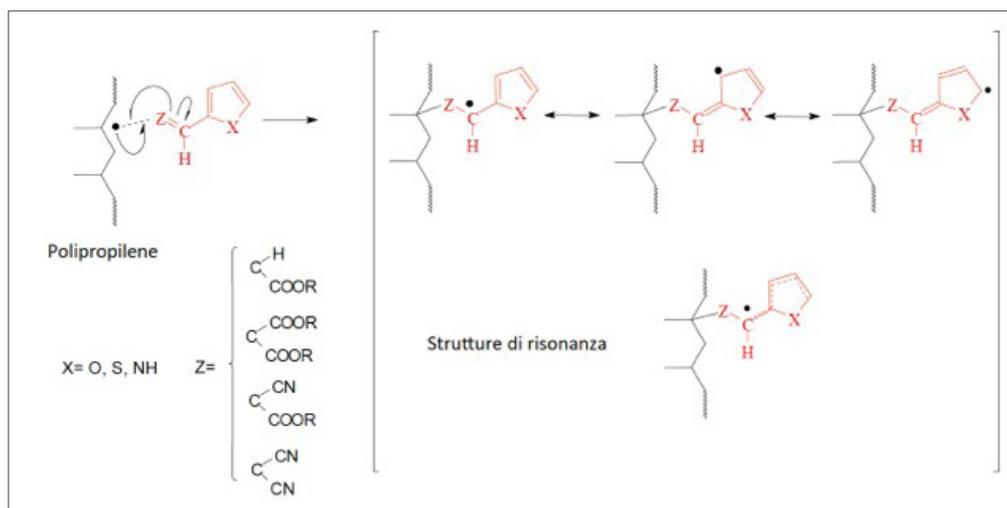
Sulla base del meccanismo di reazione si può dire che il ruolo chiave del processo di funzionalizzazione è svolto dal macroradicalico ed è determinato dalla sua stabilità nelle condizioni di reazione. In questo contesto sono stati da noi sviluppati due diversi tipi di co-agenti in grado di aumentare la stabilità del macroradicalico e di favorirne la reattività verso la reazione di innesto del monomero sulla catena polimerica. Questi sono descrivibili come:

- molecole capaci di reagire rapidamente con i macroradicali primari generando nuovi macroradicali stabilizzati per risonanza (co-agenti insaturi);
- molecole in grado di diminuire efficacemente la concentrazione istantanea di macroradicali attraverso reazioni radicaliche reversibili (co-agenti modificatori di radicali).

Per quanto riguarda le molecole del primo gruppo, all'inizio degli anni Duemila all'Università di Pisa sono stati studiati e brevettati come co-agenti della reazione di funzionalizzazione radicalica delle PO, derivati del furano, del tiofene e del pirrolo. In queste molecole l'anello aromatico etereociclico è



Compatibilizzanti



Schema 2 - Funzionalizzazione del PP con co-agente insaturo

coniugato a un doppio legame, a sua volta sostituito con un gruppo elettron-attrattore (Fig. 1) [14-16]. La struttura chimica di questi co-agenti conferisce un'elevata reattività al doppio legame e determina la stabilizzazione del macroradicale che si forma a seguito del "grafting" sulla PO grazie alla risonanza con l'anello aromatico (Schema 2).

Questo studio è nato con particolare riferimento al processo di funzionalizzazione nel fuso del PP. Infatti, i macroradicali terziari del PP che si formano durante la reazione di funzionalizzazione hanno una marcata tendenza verso la rottura omolitica dei legami C-C in posizione β con formazione di catene a più basso peso molecolare. La reazione di β -scissione del PP è difficilmente controllabile e incide negativamente sulle proprietà reologiche e meccaniche del prodotto funzionalizzato, rendendolo praticamente inutilizzabile come agente compatibilizzante.

Molecole come l'estere butilico dell'acido 2-furfuril acrilico (BFA) o l'analogo estere butilico dell'acido 2-tienil acrilico (BTA) si sono dimostrate particolarmente efficaci nel limitare la reazione secondaria di β -scissione del PP e favorire la funzionalizzazione [17, 18]. Il macroradicale terziario del PP dopo addizione di un co-agente è stabilizzato dalla risonanza con l'anello aromatico e la reazione di trasferimento intra-catena, responsabile dell'elevata incidenza della degradazione durante la funzionalizzazione, risulta inibita, mentre sono possibili reazioni di termine sia per accoppiamento che per disproporzione.

Tra tutte le molecole testate il BFA è risultato particolarmente efficace nella funzionalizzazione del PP promuovendo il "grafting" e limitando le reazioni secondarie. Questa molecola è stata usata da sola

come funzionalizzante ed anche come co-agente in combinazione con MAH. Attraverso un'opportuna selezione del rapporto BFA/MAH e della concentrazione di perossido è possibile preparare una vasta gamma di campioni con grado di funzionalizzazione e struttura modulati. Inoltre, aggiungendo il BFA in rapporto stechiometrico rispetto ai radicali primari del

perossido si ottiene una conversione quasi totale del monomero e il grado di funzionalizzazione cresce linearmente con la concentrazione alimentata [18-20]. È stata, inoltre, di recente proposta una nuova strategia di modifica delle PO sempre di tipo radicalico che si basa sulla reazione di accoppiamento radicalico tra il macroradicale della PO e un radicale nitrossido (nitroxide radical coupling reaction, NRC) (Schema 3).

Mediante reazione NRC sono stati innestati con successo su copolimeri dell'etilene nitrossidi funzionali derivati del 2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi radicale (TEMPO), quali, ad esempio, il 4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi radicale (HO-TEMPO) e il

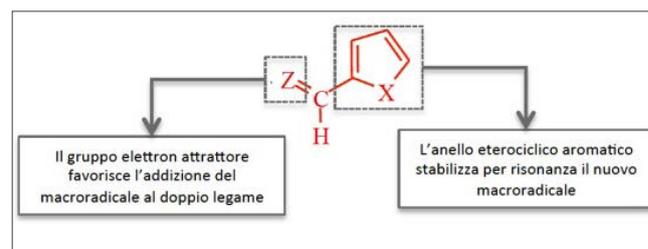
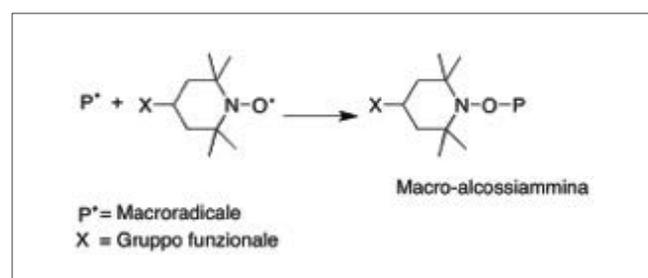


Fig. 1 - Struttura dei co-agenti insaturi



Schema 3 - Schema semplificato di funzionalizzazione radicalica di una PO con un derivato funzionale del TEMPO

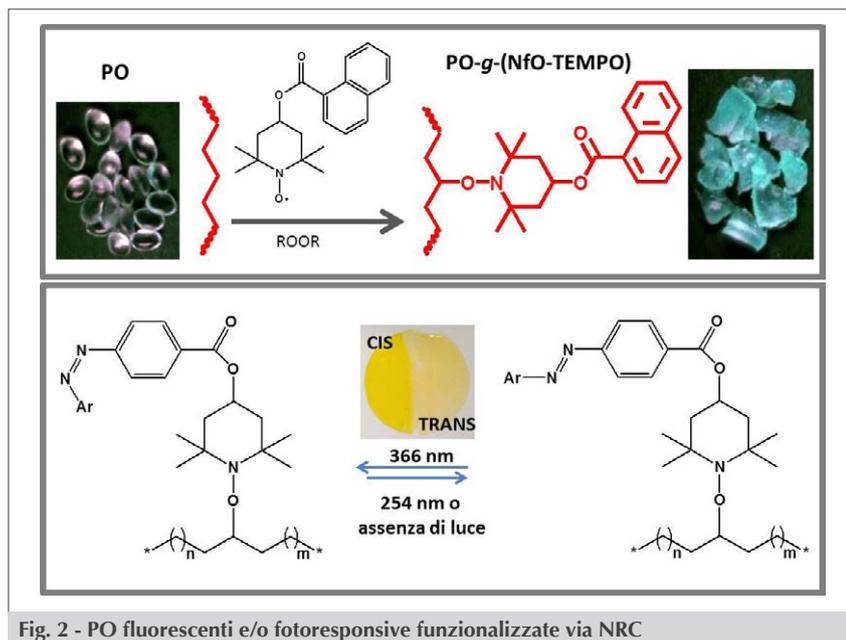


Fig. 2 - PO fluorescent e/o fotoresponsive funzionalizzate via NRC

4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi benzoato (BzO-TEMPO) [21, 22]. I risultati dimostrano che il metodo permette di ottenere buoni risultati sia in termini di grado di funzionalizzazione che di controllo delle reazioni secondarie. Infatti, la reazione di accoppiamento macroradical-nitrossido è relativamente veloce, determina l'innesto del gruppo funzionale e contemporaneamente controlla la concentrazione dei macroradicali.

Sfruttando questa reazione e modificando *ad hoc* TEMPO derivati è stato possibile preparare PO fluorescenti, colorate e/o fotoresponsive [23, 24] (Fig. 2), da utilizzare come sensori o come traccianti, così come antiossidanti polimerici che possono rappresentare un'interessante alternativa alla stabilizzazione delle PO con additivi a basso peso molecolare.

Miscela poliolefiniche in estrusore (reactive blending)

Le PO funzionalizzate agiscono come precursori del compatibilizzante in miscele polimeriche incompatibili e immiscibili come quelle tra PO e polimeri di condensazione (i.e. poliammidi e poliesteri) e svolgono il ruolo di agenti interfacciali/compatibilizzanti in compositi con cariche o nanocariche non adeguatamente disperdibili nella matrice poliolefinica. Nel caso delle miscele l'effetto di compatibilizzazione tra le due fasi polimeriche è connesso con la formazione *in situ* di un copolimero aggraffato a seguito della reazione tra i gruppi funzionali legati alla

catena poliolefinica e i gruppi terminali delle macromolecole del secondo polimero, spesso poliammide o poliesteri. Nel caso delle cariche inorganiche l'interazione/reazione tra il polimero funzionalizzato e gruppi funzionali presenti sulla superficie della carica e/o nanocarica permette di ottenere una migliore distribuzione e dispersione della carica stabilizzando inoltre la morfologia del composito e/o nanocomposito.

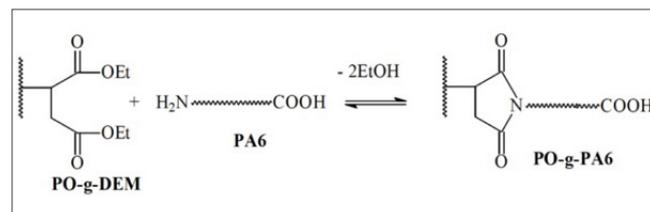
Per quanto riguarda le miscele, nel sistema PO/poliammide la formazione di polimero aggraffato (Schema 4) avviene per reazione tra i gruppi dietilsuccinici legati alla catena della PO e il gruppo amminico terminale della poliammide (PA6) [25, 26].

La formazione del copolimero aggraffato che rappresenta il compatibilizzante della miscela polimerica è stata dimostrata in maniera inequivocabile isolando tale prodotto per estrazione selettiva con acido formico. Il processo di compatibilizzazione può essere monitorato mediante analisi NMR ed evidenziato mediante microscopia SEM della miscela meccanica e della miscela compatibilizzata. Il copolimero appare in grado di realizzare un'interfaccia compatibile tra le due fasi, generando una dispersione intima della poliammide nella PO (PO rinforzata) ovvero della PO nella poliammide che diviene così antiurto.

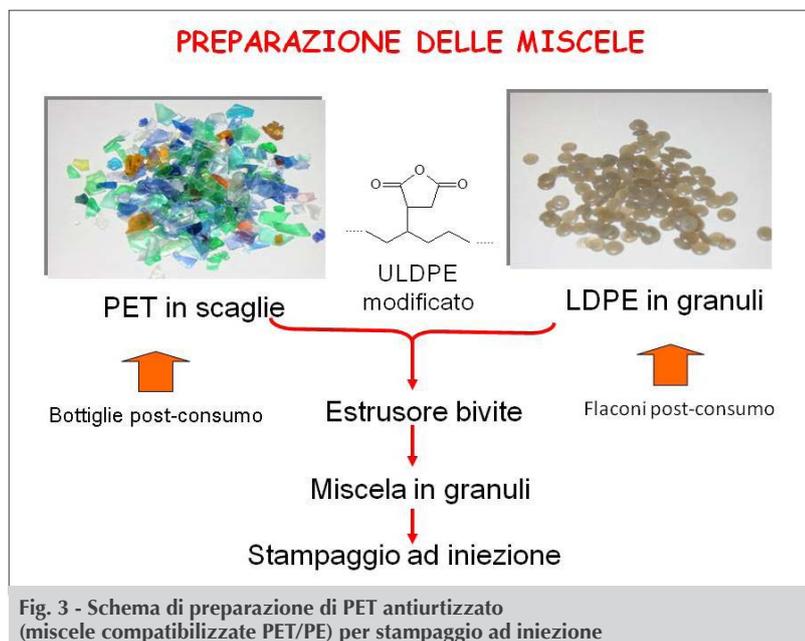
Questo stesso processo è stato sviluppato per la conversione di poli(etilene tereftalato) (PET) accoppiato con polietilene da riciclo e convertito in PET antiurtizzato per stampaggio ad iniezione (Fig. 3) [27].

Applicazioni

Le PO funzionalizzate contano oggi numerosi produttori, come Arkema, Dow, BASF, SpecialChem, Lyondell-Basell e altri che hanno in catalogo tali



Schema 4 - Reazione del gruppo dietil succinato aggraffato alla catena poliolefinica con i gruppi terminali di una poliammide



prodotti. Auserpolimeri anche con la collaborazione dell'Università di Pisa e SPIN-PET, si è specializzata nello sviluppo di PO funzionalizzate utili per una serie di applicazioni che traggono profitto dalla coesistenza nella stessa macromolecola di lunghe catene paraffiniche e gruppi funzionali polari e reattivi. Auserpolimeri è dotata di un impianto produttivo caratterizzato da una straordinaria versatilità ed efficienza produttiva e produce una vasta gamma di prodotti funzionalizzati per diverse applicazioni.

Antiurtizzanti

La gamma "Compoline CO/PA" trova applicazione come antiurtizzante per tecnopolimeri a elevate prestazioni termo-meccaniche come le poliammidi, i poliesteri (PET, PBT) e le leghe PC/ABS, con incremento delle prestazioni anche alle basse temperature (-40 °C). La scelta del grado di "Compoline" e del suo dosaggio permette di modulare le proprietà antiurto in funzione della temperatura di utilizzo e delle proprietà meccaniche richieste dal manufatto finale.

Disperdenti e rigradanti

I prodotti "Compoline CO/PA" agiscono anche da agenti disperdenti per cariche inorganiche, come le fibre di vetro, durante la fase di compoundazione con il nylon per la produzione di materiali compositi. Taluni gradi di "Compoline CO/PA" fungono anche da lubrificanti e aiuti di processo agendo da veri e propri agenti rigradanti e stabilizzanti del fuso.

Compatibilizzanti

I "Compoline" sono costituiti da particolari compound di PO funzionalizzate e/o da copolimeri a blocchi. L'utilizzo di questi prodotti permette di processare e allo stesso tempo incrementare notevolmente le proprietà meccaniche di miscele polimeriche a base di PP e PE (eventualmente derivanti dalla filiera del riciclo), di miscele polimeriche contenenti poliesteri (PET, PBT, PLA da riciclo), di gomme di varia natura (EPR, POE, SEBS) e di poliammidi.

Adesivi e promotori di adesione

La gamma Compoline CO/LA trova applicazione anche nel settore dei sistemi multistrato PO/alluminio. I vantaggi di questi adesivi sono l'elevatissima adesione verso il metallo unita all'elevata stabilità termica durante e dopo la lavorazione, così come ai cicli di invecchiamento.

ne verso il metallo unita all'elevata stabilità termica durante e dopo la lavorazione, così come ai cicli di invecchiamento.

Agenti di coupling

I Compoline incrementano la disperdibilità di micro e nano-cariche all'interno di PE, PP, poliammidi e poliesteri. Sono ottimi additivi per la dispersione di fibre di vetro, filler di origine vegetale come le farine di legno per il settore dei compositi legno-plastica e delle cariche inorganiche nel settore dei cavi anti-fiamma.

Aiuti di processo

Il "Compoline BioProcess" agisce come agente rigradante di poliesteri biodegradabili, migliorandone la lavorabilità, aumentandone le proprietà meccaniche (allungamento a rottura) e diminuendone la fragilità.

Conclusioni

La funzionalizzazione radicalica nel fuso delle PO permette l'innesto sulla catena polimerica di un piccolo quantitativo (<1% in moli) di gruppi polari e reattivi che non varia le proprietà generali del materiale, ma è sufficiente a modificarne le caratteristiche di adesione, tingibilità e polarità.

Le PO funzionalizzate trovano impiego in settori applicativi dove è necessario creare un'interfaccia compatibile, come in miscele polimeriche PO/polimero di condensazione e in compositi/nanocompositi a matrice poliolefinica.

Durante la reazione di funzionalizzazione tuttavia possono avvenire reazioni secondarie indesiderate che provocano una variazione della struttura e del peso molecolare del polimero. La ricerca svolta negli ultimi trent'anni ha evidenziato valide soluzioni a questo problema che variano dalla selezione dei reagenti all'ottimizzazione delle condizioni di lavorazione in relazione alla struttura della PO.

La reattività dei gruppi funzionali innestati con i gruppi terminali dei polimeri di condensazione porta alla formazione di un polimero ad innesto che agisce da compatibilizzante all'interfaccia in miscele PO/poliammide o PO/poliestere, preparando in questo modo nuovi materiali antiurtizzati con elevate proprietà meccaniche.

Ringraziamenti

Gli autori esprimono il loro affettuoso ringraziamento ai molti giovani, studenti e ricercatori, che hanno contribuito negli anni allo sviluppo delle basi scientifiche e tecnologiche della reazione qui presentata. Un particolare ringraziamento alla Società Eigmann-Veronelli Spa per avere supportato ed incoraggiato la Collaborazione tra Auserpolimeri ed Università di Pisa e SPIN-PET srl.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Greco *et al.*, *Polym. Proc. Eng.*, 1984, **4**, 253.
- [2] M. Avella *et al.*, Functionalized polyolefins: synthesis and application in blends and composites, in C. Vasile (Ed.), *Handbook of Polyolefins*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 2000, 723.
- [3] G. Ruggeri *et al.*, *Eur. Polym. J.*, 1983, **19**, 863.
- [4] M. Aglietto *et al.*, *Macromolecules*, 1989, **22**, 1492.
- [5] F. Ciardelli *et al.*, Functionalization of polyolefins in the melt, NATO Science Series, II: Math., Phys. and Chem., 2004, **175**, 47.
- [6] E. Passaglia *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **87**, 14.
- [7] N.G. Gaylord, M. Mishra, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1983, **21**, 23.
- [8] N.G. Gaylord *et al.*, Polymer Modifications, in H.S. Kaufman, J.J. Falcetta (Eds.), *Introduction to Polymer Science and Technology: an SPE Text-book*, Wiley, New York, 1977, 109.
- [9] N.G. Gaylord, M. Mehta, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1982, **20**, 481.
- [10] M. Aglietto *et al.*, *Macromolecules*, 1990, **23**, 1928.
- [11] F. Ciardelli *et al.*, *Macromol. Symp.*, 1998, **129**, 79.
- [12] M. Aglietto *et al.*, *Makromol. Chemie Macromol. Chem. Phys.*, 1992, **193**, 179.
- [13] M. Aglietto *et al.*, *Mater. Eng.*, 1993, **4**, 253.
- [14] S. Coiai *et al.*, *Macromolecules*, 2004, **37**, 8414.
- [15] E. Passaglia *et al.*, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, **34**, 911.
- [16] F. Ciardelli *et al.*, A process of controlled radical grafting of a polyolefin, US 2006 148,993 A1. University of Pisa. 2006.
- [17] S. Coiai *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 298.
- [18] S. Augier *et al.*, *Polymer*, 2006, **47**, 5243.
- [19] F. Ciardelli *et al.*, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, 2006, **47**, 600.
- [20] S. Augier *et al.*, *Polym. Int.*, 2010, **59**, 1499.
- [21] F. Cicogna *et al.*, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 2011, **49**, 781.
- [22] E. Passaglia *et al.*, *Polym. Int.*, 2014, **63**, 12.
- [23] F. Cicogna *et al.*, *React. Funct. Polym.*, 2012, **72**, 695.
- [24] F. Cicogna *et al.*, *Polymer*, 2016, **82**, 366.
- [25] M.B. Coltelli *et al.*, *Macromolecules*, 2006, **39**, 2153.
- [26] F. Ciardelli *et al.*, Procedimento per la produzione di una miscela compatibilizzata di una PO e un polimero polare, *Brev. Ind. TO/2003/A/000477*.
- [27] F. Ciardelli *et al.*, Materiale termoplastico antiurto a base di polimeri di policondensazione e suo metodo di produzione, *Brev. Ind. PI2011A000090*.

Grafting of Polar Groups on Polyolefins

The functionalization of olefins (ethylene and propylene) polymers by the free radical grafting in the melt of maleic monomers and their use is reported. This simple sustainable reaction provides compatibilizers and adhesives for multiphase materials such as blends, composites and nanocomposites where the two phases work in an interactive way thanks to the realized interfacial adhesion.

ECOMONDO

THE GREEN TECHNOLOGIES EXPO

hoopcommunication.it

GREEN & CIRCULAR ECONOMY

7-10
NOVEMBRE
2017
RIMINI ITALY

21^A FIERA INTERNAZIONALE
DEL RECUPERO DI MATERIA ED ENERGIA
E DELLO SVILUPPO SOSTENIBILE

www.ecomondo.com

IN CONTEMPORANEA CON

KEY ENERGY

www.keyenergy.it

ORGANIZZATO DA

ITALIAN EXHIBITION GROUP

A merger of
Rimini Fiera and Fiera di Vicenza





ALESSANDRA OPERAMOLLA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BARI "ALDO MORO"
ALESSANDRA.OPERAMOLLA@UNIBA.IT

NANOCARTA DI CELLULOSA: PROPRIETÀ E PROSPETTIVE

Il rinnovato interesse nei confronti della cellulosa affonda le sue basi nella conoscenza approfondita oggi a disposizione sulla sua struttura cristallina e sulle sue proprietà. I film di cellulosa nanocristallina sono trasparenti e flessibili e prendono il nome di nanocarta. Essi potrebbero sostituire altri film plastici in molte applicazioni.



La cellulosa: cristallinità

La cellulosa, il polisaccaride naturale più abbondante sulla Terra scoperto nel 1838 [1], dopo 150 anni di sfruttamento che hanno portato anche alla produzione di derivati plastici lavorabili tra cui il rayon e il cellophane, incontra oggi un più che rinnovato interesse applicativo per gli ambiti innovativi dell'elettronica organica, della sensoristica, della nano-medicina e per molti altri ambiti di applicazione d'avanguardia. Il rafforzato interesse nei confronti di questo formidabile costituente vegetale in parte si fonda sulla sua accessibilità: annualmente le piante e i batteri del pianeta Terra producono una massa di cellulosa stimata attorno ai 10^{15} kg, corrispondente alla massa di Deimos, una delle lune di Marte [2]. Una quantità in-

credibile di un materiale rinnovabile e accessibile ad un costo contenuto, attraverso tecnologie in possesso dell'uomo e ormai consolidate.

Ma c'è molto di più. La cellulosa è un polimero lineare di unità di β -D-glucosio con grado di polimerizzazione (DP) fino a 20.000, condensate attraverso legami β -1,4-O-glicosidici. La linearità conferita dalla disposizione equatoriale dei ponti glicosidici è consolidata dalla formazione di legame idrogeno tra unità monomeriche attigue, dall'ossidrile sul C3' di un'unità verso l'ossigeno legato al C5 dell'anello piranosidico adiacente, come rappresentato nella Fig. 1. Tale interazione è resa possibile dal fatto che le unità attigue risultino ruotate l'una rispetto all'altra di circa 180° , cosa che permette anche di definire la cellulosa il polimero del disaccaride cellobiosio, piuttosto che della semplice unità di β -D-glucopiranosio. La linearità induce un'ampia predisposizione alla formazione di ulteriori legami idrogeno intercatena, proprietà che conferisce alla cellulosa le caratteristiche note, ovvero la fibrosità, la resistenza meccanica, l'insolubilità in acqua. Queste particolarità rendono necessario funzionalizzare la cellulosa mediante esterifica-

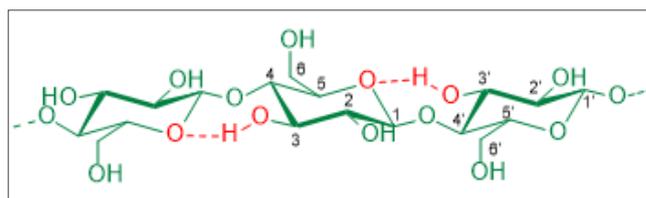


Fig. 1 - Struttura della cellulosa che evidenzia la presenza di legame idrogeno tra anelli β -D-glucopiranosidici consecutivi



zione dei gruppi ossidrilici pendenti per rompere gli aggregati e renderla processabile come un normale polimero plastico.

La cellulosa è un materiale polimorfo dal punto di vista cristallografico: sono diverse le sue forme cristalline perché essa viene biosintetizzata come catena singola, ma, a seconda delle condizioni di biosintesi, le catene si aggregano per effetto dell'instaurarsi di legami idrogeno intercatena, oltre a quello già responsabile della linearità. Quindi, la struttura cristallina dipende drasticamente dal tipo di organismo vivente che la produce. Sono stati sinora individuati sei polimorfi interconvertibili, noti come cellulosa I, II, III_v, III_{ii}, IV_v, e IV_{ii}. La cellulosa nativa si presenta in genere come cellulosa I: essa presenta due allomorfi, la cellulosa I α , prodotta dai batteri e dalle alghe e che possiede una cella elementare triclina P1, e la cellulosa I β , prodotta dalle piante e che possiede una cella elementare monoclinica P2₁ (Fig. 2) [3]. La cellulosa I α è una forma metastabile, che può essere convertita nella corrispondente I β per trattamento termico, mentre tutte le altre forme possono essere ottenute a partire dalla cellulosa I mediante trattamenti chimici e/o termici.

Cellulosa cristallina: nanostrutture

Nelle piante è il complesso enzimatico noto come Complesso Terminale (TC), che appartiene alla famiglia delle glicosiltransferasi, a essere responsabile dell'allungamento di catena contestuale alla sua aggregazione e attorcigliamento in fibre elementari. Esse sono costituite da 36 catene che si aggregano al momento della biosintesi. I difetti sono determinati da eventi perturbativi sull'attività enzimatica e generalmente corrispondono a una dislocazione delle catene che interrompe l'interazione reciproca dovuta ai legami idrogeno e alle forze di Van der Waals stabilizzanti, generando domini non cristallini [4]. Una rappresentazione schematica della struttura di una fibra elementare è data nella Fig. 3, in accordo al modello proposto da Loelovich [5].

Durante il processo di biosintesi avviene il self-assembling spontaneo delle nanofibrille in fasci di fibre più grandi (micro-

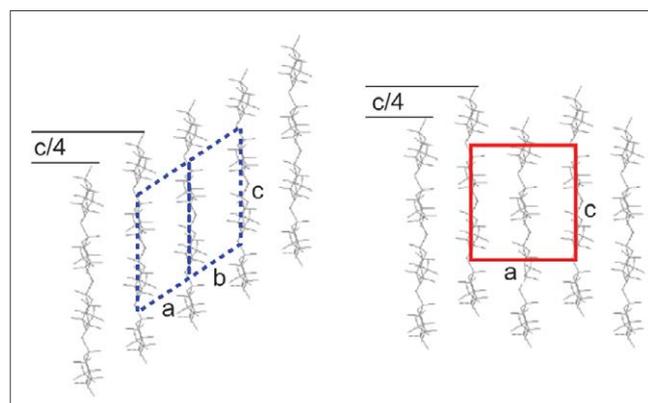


Fig. 2 - Cellulosa I α (sinistra) e I β (destra) (da [3] con il permesso di The Royal Society of Chemistry)

fibrille). Le microfibrille possono organizzarsi in macrostrutture più complesse, che si concentrano nelle pareti delle cellule vegetali. Il risultato finale è una miscela complessa fatta di microfibrille organizzate in fasci e immerse in una matrice di emicellulosa e lignina.

Ciò che oggi rappresenta la vera novità circa la cellulosa è la possibilità di estrarre da essa, mediante digestione parziale o trattamento meccanico, fibre elementari, ovvero aggregati cristallini nanodimensionati [6], aventi la forma di rods e dotati di un'elevata regolarità e quindi di proprietà meccaniche e fotoniche di deciso interesse. I cristalli di cellulosa possono essere isolati a partire da diverse fonti vegetali: dagli alberi, dalla canapa, dalle piante del lino o del riso. Il cotone rappresenta una fonte "nobile" di cellulosa cristallina, in quanto in esso risulta molto basso il contenuto di emicellulosa e lignina.

I nanocostituenti della cellulosa cristallina possono essere estratti dalla polpa di cellulosa mediante pro-

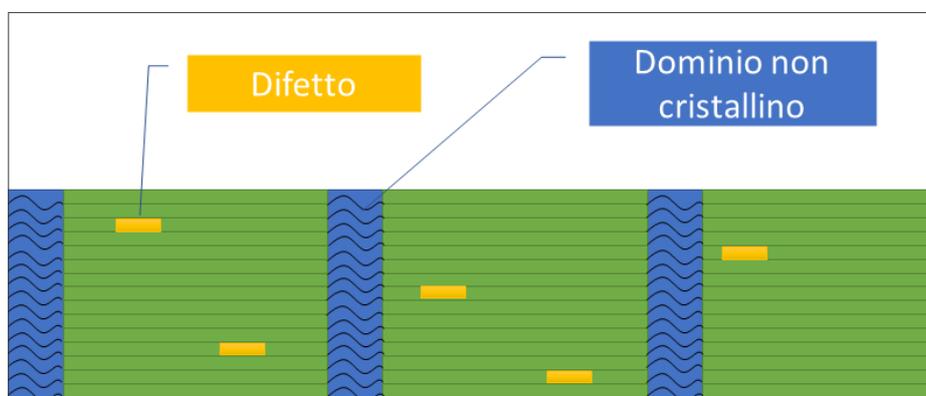


Fig. 3 - Rappresentazione schematica di una fibra elementare di cellulosa in accordo al modello di Loelovich [5]. La fibra elementare è costituita da catene polimeriche aggregate grazie ai legami idrogeno. La regione verde rappresenta la parte cristallina. La regione superficiale può presentarsi come fase semi-cristallina. I difetti (in giallo) sono dovuti a posizioni vacanti nel reticolo cristallino generate dalle terminazioni di catena, oppure (in blu) dai domini non cristallini, ovvero regioni amorphe

cessi meccanici o chimici o attraverso una combinazione dei due metodi. Le regioni amorfe contenute nelle fibre sono degradabili con maggiore facilità e ciò permette di estrarre la parte cristallina, maggiormente stabile.

Parallelamente alla cellulosa cristallina sintetizzata dalle piante, di grande interesse è anche quella prodotta in forma di gel da alcuni batteri, come il *Gluconacetobacter xylinus*, perché ottenibile in forma molto pura e pertanto idonea ad applicazioni in ambito biomedicale. Interesse che rimane molto alto, nonostante la cellulosa batterica si presenti nell'allomorfo I α e possieda un grado di polimerizzazione molto più basso [7].

Cellulosa nano e microcristallina: classificazione

Recentemente la Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) ha presentato una rigorosa classificazione delle strutture cristalline di cellulosa sulla base della loro dimensione e forma [8], suddividendole in:

- MCC o cellulosa microcristallina, costituita da particelle sferiche o rods di dimensioni da 10 a 200 μm ;
- CMF o microfibrille di cellulosa, con larghezza da 20 a 100 nm e lunghezza da 500 a 2000 nm;
- CNF o nanofibrille di cellulosa, costituite da fibre elementari aggregate, con larghezza da 20 a 50 nm e lunghezza dai 500 ai 2000 nm, che solitamente comprendono anche porzioni amorfe;
- CNC o nanocristalli di cellulosa, noti anche come nanorods di cellulosa, con diametro tra 5 e 50 nm e lunghezza tra 100 e 500 nm, corrispondenti solitamente alle fibre elementari da cui è stata rimossa la parte amorfa e quindi altamente cristallini;
- ANC o nanocellulosa amorfa, sfere di diametro tra 50 e 200 nm;
- CNY o nanofili (*nanoyarns*) di cellulosa, ottenibili per elettrospinning con diametri tra 600 e 800 nm.

Tra questi soltanto i primi 4 tipi provengono dalla digestione diretta della cellulosa cristallina, gli ultimi due tipi da manipolazioni della cellulosa amorfa.

Sicuramente la tipologia più interessante è costituita dai CNC, i nanocristalli di cellulosa, per via dell'alto grado di cristallinità. Infatti, oltre a possedere una bassa densità di 1,6 g cm⁻³, essi mostrano anche una certa resistenza alla trazione e alla torsione. Ciò spinge spesso a paragonarli per le loro proprietà al polimero Kevlar. Solitamente le proprietà elastiche dei CNC sono misurate lungo la loro dimensione assiale, utilizzando tecniche quali l'AFM nanoindentation o

l'XRD per determinare i parametri elastici e il grado di deformazione. Tuttavia, spesso i valori riportati in letteratura dipendono drasticamente dalla fonte e dalle condizioni in cui i cristalli sono stati isolati: questi parametri infatti intervengono su varie proprietà, tra cui ad esempio le dimensioni, ma anche il contenuto di cellulosa I negli allomorfi α e β . Per esempio il modulo elastico assiale E_A per i CNC estratti dalle piante è stato misurato da più autori, riportando valori variabili tra 57 e 105 GPa [3]. Per quanto riguarda le proprietà termiche, la cellulosa nano e microcristallina è stata studiata mediante analisi termogravimetriche, mostrando in media temperature di inizio di decomposizione tra i 200 e i 300 °C [9]. Un'altra proprietà apprezzabile posseduta dai CNC è rappresentata dal basso coefficiente di espansione termica (CTE) nella direzione assiale, che è stato stimato attorno a 0,1 ppm K⁻¹, paragonabile a quello delle fibre di carbonio [10]. Questo fa sì che per i CNC si apra un ampio ventaglio di applicazioni, che vanno dall'uso come fillers e additivi, usati sia per la produzione di nuovi nanocompositi cristalli-polimero con migliori proprietà meccaniche rispetto al polimero *host*, ma anche per modificare le proprietà reologiche di prodotti lavorabili, come ad esempio le vernici o gli inchiostri per stampanti 3D. Nuove aziende sono nate proprio per trasferire queste applicazioni su larga produzione: tra queste la Celluforce, con sede in Montreal (Canada), cui afferiscono come azioniste Domtar, Schlumberger, FPIInnovations e Rubria Cellulose S.A., la Innventia, con sede a Stoccolma in Svezia, Exilva, con sede a Norimberga (Germania), Nanocellulose ICAR-CIRCOT con sede a Mumbai (India) e così via, aziende solitamente nate dall'unione di risorse impegnate nella manifattura della carta con esperti nella trasformazione chimica della cellulosa.

Alle notevoli proprietà sinora elencate, se ne aggiunge un'altra particolarmente importante, che è legata alla chimica superficiale dei CNC e permette di modularne finemente le caratteristiche: i gruppi ossidrilici pendenti, in particolare i gruppi primari presenti sul C6 di ciascuna unità di β -D-glucopiranosio presente sulla superficie dei cristalli, sono reattivi e versatili per una serie di funzionalizzazioni da effettuare in condizioni di reazione anche piuttosto blande. Ciò permette di modificare la superficie dei nanocristalli di cellulosa che potrebbero essere usati anche per l'immobilizzazione di specifiche funzionalità o di farmaci, con prospettive, ad esempio, in nanomedicina, per il drug delivery. In questo caso è quindi la chimica degli alcoli a dettare le regole: così, reazio-

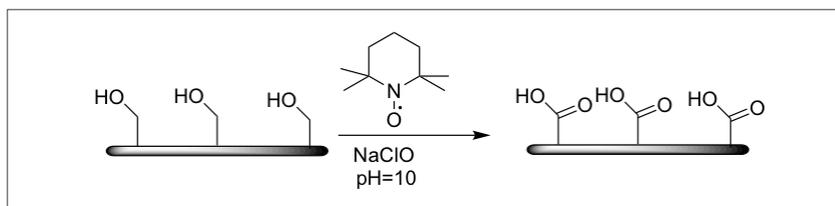


Fig. 4 - Reazione dei CNC con radicale TEMPO

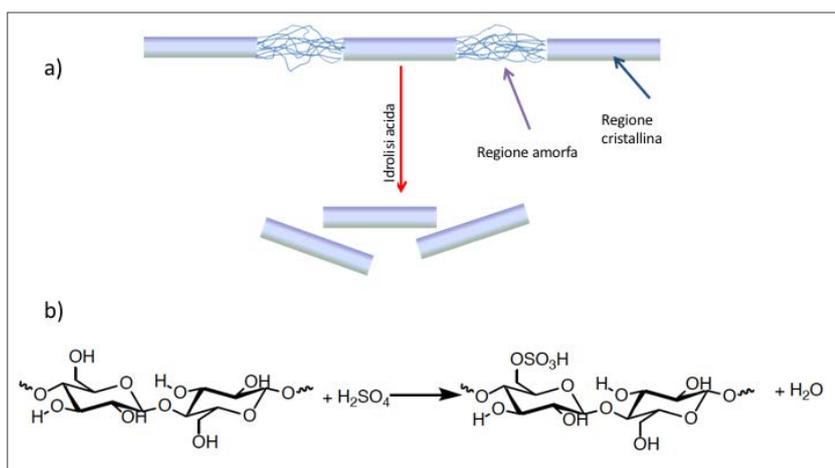


Fig. 5 - a) Idrolisi acida della cellulosa; b) formazione di gruppi esterei solforici sulla cellulosa

ni con isocianati, epossidi, alogenuri acilici, anidridi etc. modificano i nanocristalli per renderli meglio disperdibili in matrici polimeriche. In particolare, l'ossidazione mediata dal radicale TEMPO in condizioni controllate di pH (Fig. 4) è in grado di convertire gruppi alcoolici primari in gruppi carbossilici e risulta di un certo interesse per migliorare la disperdibilità in acqua dei CNC [11].

Isolamento dei CNC

I CNC possono essere ottenuti da forme pre-purificate di cellulosa, provenienti da materiale vegetale da cui siano state già allontanate la emicellulosa e la lignina. Queste ultime possono essere eliminate, ad esempio, per trattamento del miscuglio con NaOH e successivo sbiancamento con sodio ipoclorito. Segue un processo chimico controllato per eliminare le parti amorphe ed estrarre quindi i domini cristallini della cellulosa generalmente mediante digestione con acido solforico o cloridrico.

È questo solitamente il metodo di elezione usato per isolare i CNC in un laboratorio chimico: l'acido è in grado di catalizzare la rottura del legame glicosidico con una cinetica più veloce nella regione amorfa rispetto alla regione cristallina. La reazione viene ottimizzata, in termini di tempo e temperatura, in modo che l'acido non aggredisca anche le parti cristalline. Quando la reazione è effettuata in presenza di acido

solforico, oltre all'idrolisi si verifica anche la parziale esterificazione dei gruppi ossidrilici primari presenti sul C6 (Fig. 5b). La presenza di gruppi solfato sulla superficie dei cristalli acquista utilità, dal momento che al di sopra di pH=3 i gruppi solfato risultano dissociati, dotando i CNC di una carica superficiale negativa, che ne permette la più semplice disperdibilità in mezzo acquoso. Le sospensioni di nanocristalli ottenute dopo attenta purificazione presentano solitamente un aspetto limpido (Fig. 6, in alto a sinistra) con concentrazioni tra l'1 e il 2% in peso. I film sottili depositati da queste soluzioni per solution casting presentano una bassissima rugosità superficiale (SRM 4,7±0,4), come dimostrano gli studi AFM effettuati sui film depositati su vetro (Fig. 6, in basso); inoltre essi si presentano come film trasparenti (Fig. 6, in alto a destra).

La nanocarta

La *nanocarta* è un film *free-standing* flessibile realizzato con cellulosa nanocristallina (V. foto apertura). Essa si differenzia dalla normale carta sia per la trasparenza che per la capacità di comportarsi come una fase nematico-chirale. Gli strati molecolari dei

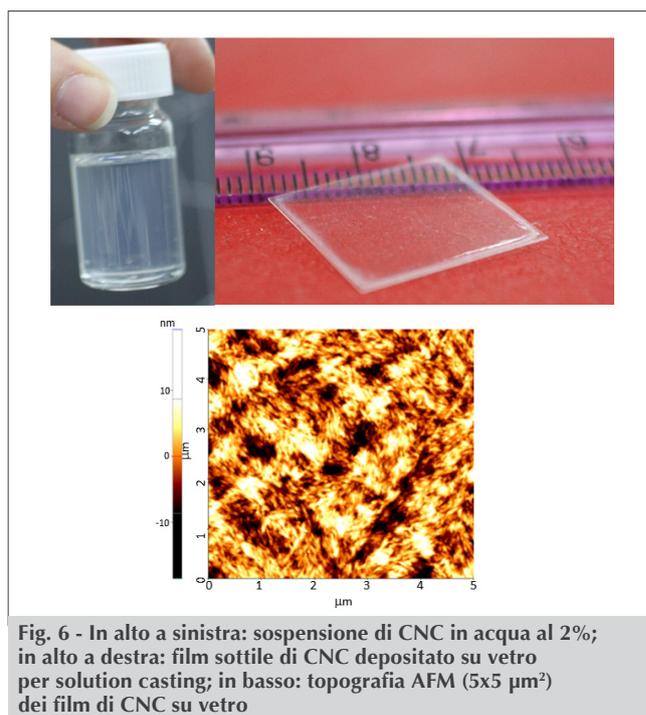


Fig. 6 - In alto a sinistra: sospensione di CNC in acqua al 2%; in alto a destra: film sottile di CNC depositato su vetro per solution casting; in basso: topografia AFM (5x5 μm²) dei film di CNC su vetro

CNC infatti sono unidirezionali e si organizzano in una struttura ad elica con un'orientazione precisa e una rotazione periodica ben definita, alla stregua di quanto osservabile nella chitina che si trova nell'esoscheletro dei granchi. La mesofase nematica della cellulosa induce i suoi film a comportarsi come cristalli fotonici, in grado di riflettere selettivamente e sotto forma di luce polarizzata circolarmente le lunghezze d'onda corrispondenti al passo dell'elica. Intervenedo su alcuni fattori della deposizione da acqua, come pH, temperatura, natura del substrato etc. è possibile alterare il passo dell'elica e quindi modulare la lunghezza d'onda della luce riflessa. In altre parole la nanocellulosa possiede importanti proprietà biomimetiche che la rendono interessante per diversi studi di tipo fondamentale [12].

I fogli di nanocarta hanno inoltre ricevuto una notevole attenzione a livello accademico nel campo della *paper electronics*, dato che essa, al contrario della carta tradizionale, oltre a possedere il requisito della trasparenza, presenta una bassissima rugosità superficiale. Quindi potrebbe costituire una valida alternativa all'uso del PET o del PE come supporti per dispositivi organici a film sottile, quali celle fotovoltaiche o transistor a effetto di campo [13].

I possibili vantaggi riguarderebbero certamente lo smaltimento dei dispositivi, ma anche la biocompatibilità: la nanocarta potrebbe essere un ottimo supporto anche per la preparazione di dispositivi elettronici impiantabili, ad esempio in organismi viventi.

Si presenta però il problema di valutare la stabilità dei fogli di nanocarta all'umidità per una loro futura applicazione tra quelle elencate. È noto infatti come la cellulosa si rigonfi in presenza di umidità, specialmente quando contiene ancora lignina ed emicellulosa, che ne esaltano l'idrofilicità.

I CNC presentano una struttura talmente compatta che l'acqua molto difficilmente è in grado di penetrare all'interno della loro struttura cristallina, disgregandola. Tuttavia l'acqua può comunque interferire con i legami idrogeno all'interfaccia tra le fibre, indebolendo le forze di coesione dei fogli di nanocarta e inducendone la disgregazione nel tempo. È stato riportato da Y. Zhou *et al.* [13] come l'immersione di un foglio di nanocarta in acqua ne produca la completa disgregazione in 30 minuti.

La soluzione a questo problema può essere ricercata nella funzionalizzazione superficiale dei cristalli mediante trattamento idrofobizzante. Tuttavia, tale trattamento condurrebbe a una certa difficoltà di preparare film stabili di nanocarta, poiché in tal caso le

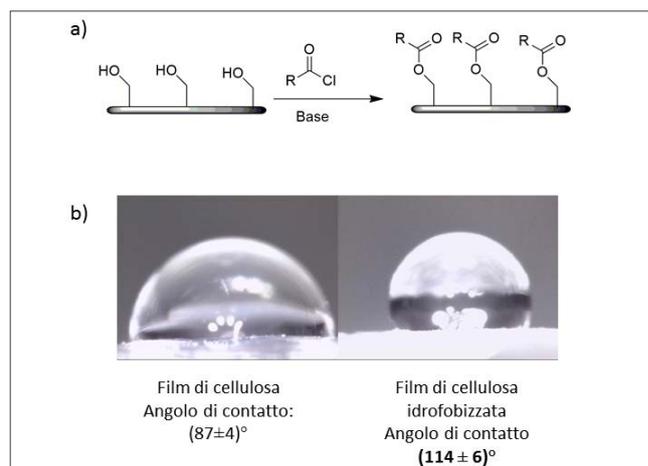


Fig. 7 - In alto: reazione di esterificazione con cloruri acilici; in basso: angolo di contatto di una goccia d'acqua sul foglio di nanocarta tal quale (sinistra) e sul foglio sottoposto a trattamento idrofobizzante (destra)

interazioni dovute ai legami idrogeno inter-cristallo sarebbero completamente soppresse. La soluzione a questo problema può risiedere nella possibilità di effettuare una funzionalizzazione soltanto dopo che il foglio di nanocarta è stato preparato, mediante una reazione condotta sulla superficie del foglietto. Tale tipo di trattamento prende il nome di *funzionalizzazione topochimica*. È questo l'obiettivo del progetto *SolarLeaf*, finanziato dalla Regione Puglia, che ha come finalità l'individuazione di strategie chimiche per produrre fogli di nanocarta maggiormente resistenti all'umidità ambientale. Un tale obiettivo può essere perseguito mediante strategie di dipping del foglietto in soluzioni contenenti tutte le sostanze chimiche necessarie alla reazione superficiale. Ovviamente le condizioni di reazione dovranno essere blande, in modo da consentire la funzionalizzazione limitatamente alla superficie del foglietto senza comprometterne le altre caratteristiche.

Questo è l'approccio seguito per la idrofobizzazione superficiale dei fogli di nanocarta presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Bari "Aldo Moro", dove un'attenta ricerca circa le condizioni di reazione è stata effettuata per identificare i protocolli migliori per ottenere dei fogli di nanocarta idrofobizzati mediante reazione di esterificazione con alogenuri acilici a lunga catena, come in Fig. 7a. In letteratura esistono molti altri trattamenti idrofobizzanti da usare per rendere la nanocarta resistente all'acqua, ad esempio il trattamento dei cristalli con alcossi-silani o il mescolamento di essi con resine epossidiche. Si tratta di approcci tutti egualmente validi, tuttavia la scelta della reazione di acilazione consente di ottenere un materiale idrofobo mediante



formazione di gruppi esterei superficiali con residui di acidi carbossilici naturali, che risultano riconoscibili dai batteri come materiale commestibile e pertanto biodegradabili.

Il foglietto può essere quindi esposto a un solvente organico anidro e utilizzato poi successivamente per depositare polimeri organici, come ad esempio il PEDOT:PSS ad alta conducibilità. A dimostrazione di questo, le misure di angolo di contatto di una goccia di acqua effettuate sulla superficie sottoposta a trattamento rivelano la natura idrofobica della superficie, con un angolo di contatto superiore a 90°. Al contrario il foglio di nanocarta non trattato non solo mostra un angolo di contatto inferiore, ma anche il progressivo infiltrarsi della goccia d'acqua nel film (Fig. 7b). Il trattamento mediante dipping è stato sperimentato sinora anche da A.N. Cunha *et al.* [14], ma limitatamente alla reazione di acetilazione di Fisher in toluene/H₂SO₄. Diversamente Fumagalli *et al.* hanno riportato l'acilazione di aerogels di cellulosa mediante trattamento con cloruri acilici gassosi [15], ma la procedura non è stata mai applicata alla nanocarta, la quale espone un numero più limitato di gruppi -OH reattivi superficiali rispetto agli aerogels, che invece si presentano con una morfologia meno compatta.

Conclusioni

La finalità delle attività svolte nell'ambito del progetto SolarLeaf è quella di sviluppare dei film di nanocarta idrofobizzati e con migliorata stabilità ambientale utilizzando processi semplici e riproducibili, come il dipping, e reazioni appartenenti alla chimica organica, introducendo sui nanocristalli di cellulosa gruppi funzionali che non ne alterino le caratteristiche di biodegradabilità e biocompatibilità. Il trattamento ha la finalità di rendere questi film idonei a essere utilizzati come substrati per la preparazione di dispositivi fotovoltaici a film sottile organico. Grazie a una semplice reazione di acilazione in solvente organico è stato possibile ottenere nanocarta idrofobizzata, sulla quale misure preliminari di porosità e resistenza all'acqua hanno mostrato risultati decisamente interessanti per l'applicazione a cui sono destinati.

Ringraziamenti

Il presente lavoro è supportato dalla Regione Puglia nell'ambito del progetto "SolarLeaf - Celle solari organiche biodegradabili supportate su cellulosa": Intervento cofinanziato dal Fondo di Sviluppo e Coesione 2007-2013 - APQ Ricerca Regione Puglia "Programma regionale a sostegno della specializzazione in-

telligente e della sostenibilità sociale ed ambientale - FutureInResearch", Prot. F6YRAO1. AO ringrazia il dott. G.V. Bianco e il dott. A. Sacchetti del CNR-IMIP per le misure di angolo di contatto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Payen, *Comptes Rendus*, 1838, **7**, 1052.
- [2] J. Clayden *et al.*, *Organic Chemistry 2nd Ed.*, Oxford University Press, Oxford, 2012, 1146.
- [3] R.J. Moon *et al.*, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3941.
- [4] Y. Habibi *et al.*, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 3479.
- [5] M. Ioelovich, *Bioresources*, 2015, **10**, 1879.
- [6] Per una panoramica di proprietà e applicazioni della cellulosa nanocristallina si veda H. Kargarzadeh *et al.* (Eds.), *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2017.
- [7] M. Iguchi *et al.*, *Journal of Materials Science*, 2000, **35**, 261.
- [8] TAPPI Standards: Regulations and Style Guidelines, Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial W 13021.
- [9] H. Fukuzumi *et al.*, *Biomacromolecules*, 2009, **10**, 162.
- [10] H. Yano *et al.*, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 153.
- [11] S. Montanari *et al.*, *Macromolecules*, 2005, **38**, 1665.
- [12] A.G. Dumanli *et al.*, *Advanced Optical Materials*, 2014, **2**, 646; T. Hiratani *et al.*, *Advanced Materials*, 2017, 1606083.
- [13] H. Fujisake *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**, 1657; Y. Zhou *et al.*, *Scientific Reports*, **3**, 1536.
- [14] A.G. Cunha *et al.*, *Cellulose*, 2014, **21**, 2773.
- [15] M. Fumagalli *et al.*, *Soft Matter*, 2013, **9**, 11309.

Cellulose Nanopaper: Properties and Perspectives

The renewed interest towards cellulose comes from the deeper knowledge that is nowadays available about its crystalline structure and its properties. Films of nanocrystalline cellulose are transparent and flexible and are named *nanopaper*. They could replace other plastic materials films in many applications.



GIUSEPPE GUERCIO, CARLA DE FAVERI, MARIANO STIVANELLO
LUNDBECK PHARMACEUTICALS ITALY SPA, PADOVA
GUER@LUNDBECK.COM

GREEN CHEMISTRY: MODA O NECESSITÀ?

Negli ultimi anni si sentono sempre più spesso espressioni come “prodotti ad impatto 0”, “eco-sostenibilità”, “approccio verde” o “rispettoso verso l’ambiente”. Viene da domandarsi se dietro questi termini ci sia una moda temporanea, un reale approccio ambientalista o se non ci sia piuttosto un interesse economico che sfrutti la maggior sensibilità sviluppata da molte persone verso l’ambiente. In questo articolo non si proverà a rispondere a questa domanda, ma i molti case studies valutati nel campo della sintesi di principi attivi farmaceutici supportano il fatto che, se c’è la volontà giusta nel management, è possibile conciliare un approccio eco-sostenibile con gli interessi economici dell’azienda. Quando si realizza questa sinergia i risultati sono solitamente alquanto positivi ed evidenti.

Introduzione alla green chemistry e ai suoi principi

La necessità di introdurre un concetto come la green chemistry nacque negli anni Novanta dalla consapevolezza che l’inquinamento, in particolar modo quello di acqua e aria, non conosce confini nazionali. Fu compresa la necessità di cambiare il paradigma vigente passando dalla gestione degli effetti alla prevenzione dei problemi originati dalla chimica (siano essi legati ai processi, ai prodotti o ai sottoprodotti) minimizzando quindi in partenza le possibili problematiche. Ovviamente oltre a questo si rese improcrastinabile l’introduzione di normative restrittive sull’inquinamento, aspetto sul quale molti Paesi stanno lavorando negli ultimi anni.

A tutto ciò si è aggiunta anche una maggiore sensibilità verso le fonti energetiche in esaurimento come il petrolio che ha promosso un più attento utilizzo delle risorse disponibili senza sprecarle e l’investimento su quelle rinnovabili.

Il termine *green chemistry* fu coniato dai chimici statunitensi Paul Anastas e John C. Warner [1] che,

sulla base di concetti preesistenti (come ad esempio il concetto di *economia atomica*), stilarono i 12 principi riportati in Tab. 1.

Gli obiettivi della green chemistry si possono riassumere in:

- prevenire e minimizzare i rifiuti;
- ottimizzare l’uso dei materiali e dell’energia;
- eliminare (o minimizzare) le sostanze chimiche pericolose;
- aumentare l’uso di materiali ed energia provenienti da fonti rinnovabili;
- avere condizioni di processo intrinsecamente sicure.

Dall’introduzione della green chemistry sono stati sia sviluppati nuovi processi *green* sia rinnovati quelli già esistenti, garantendo un vantaggio alle aziende (poiché un processo più *green* è spesso anche meno costoso, oltre che di minore impatto ambientale) sia ovviamente alla popolazione. Di pari passo si stanno facendo progressi anche dal punto di vista normativo, rivedendo i limiti consentiti di al-



cune sostanze in certi prodotti sulla base delle crescenti informazioni sugli effetti avversi delle stesse. Discorso a parte merita lo sfruttamento delle risorse rinnovabili: è importante non sfruttare le risorse più velocemente di come esse si formano, così come è fondamentale evitare il tranello della monocoltura (ad esempio per la produzione di biodiesel o bioetanolo) poiché questo comporterebbe gravi squilibri ambientali, oltre che sottrarre terreni, acqua e manodopera alla produzione di beni agricoli alimentari.

Green metrics

Applicare i principi della green chemistry al mondo industriale può sembrare complesso perché i potenziali parametri che si possono tenere in considerazione sono molteplici. La comparazione tra processi differenti che portano allo stesso prodotto o la valutazione del trend durante lo sviluppo di un nuovo processo non è immediata se non si utilizza una metrica condivisa.

Nel corso degli anni sono stati introdotti molti indici e metriche *green* per un processo chimico [2, 3], ma il Green Chemistry Institute [4] attualmente suggerisce di adoperare il PMI, Process Mass Intensity, per la sua semplicità e facilità nel confrontare più processi per lo stesso prodotto, per quanto non sia completo. Introdotto nel 2011, permette di valutare rapidamente la quantità di materie prime che viene inglobata nei prodotti, ricavando di conseguenza anche l'efficienza della reazione e la quantità di rifiuti prodotti sebbene non se ne valuti la pericolosità. Il PMI si calcola secondo la formula:

$$\text{PMI} = \frac{\text{quantità di tutte le materie prime usate (kg)}}{\text{quantità del prodotto finito ottenuto (kg)}}$$

Il Green Chemistry Institute mette a disposizione sul suo website due files Excel che permettono il calcolo del PMI in modo consistente [5], sia per le vie di sintesi lineari che per quelle convergenti. Il tool calcola sia il PMI per ogni singolo step di sintesi che quello cumulativo. Tra le materie prime viene inclusa anche l'acqua che viene utilizzata direttamente nel processo di sintesi, isolamento e purificazione del prodotto finito. Con prodotto finito si intende il prodotto chimico così come viene venduto e, nello specifico dell'industria farmaceutica, il principio attivo (API) eventualmente nella sua forma salina ed essiccato secondo le specifiche di vendita. Il PMI di un pro-

 <p>Prevention It is better to prevent waste than to treat or clean up waste after it has been created.</p>	 <p>Atom Economy Synthetic methods should be designed to maximize the incorporation of all materials used in the process into the final product.</p>
 <p>Less Hazardous Chemical Syntheses Wherever practicable, synthetic methods should be designed to use and generate substances that possess little or no toxicity to human health and the environment.</p>	 <p>Designing Safer Chemicals Chemical products should be designed to affect their desired function while minimizing their toxicity.</p>
 <p>Safer Solvents and Auxiliaries The use of auxiliary substances (e.g., solvents, separation agents, etc.) should be made unnecessary wherever possible and innocuous when used.</p>	 <p>Design for Energy Efficiency Energy requirements of chemical processes should be recognized for their environmental and economic impacts and should be minimized. If possible, synthetic methods should be conducted at ambient temperature and pressure.</p>
 <p>Use of Renewable Feedstocks A raw material or feedstock should be renewable rather than depleting whenever technically and economically practicable.</p>	 <p>Reduce Derivatives Unnecessary derivatization (use of blocking groups, protection/depotection, temporary modification of physical/chemical processes) should be minimized or avoided if possible, because such steps require additional reagents and can generate waste.</p>
 <p>Catalysis Catalytic reagents (as selective as possible) are superior to stoichiometric reagents.</p>	 <p>Design for Degradation Chemical products should be designed so that at the end of their function they break down into innocuous degradation products and do not persist in the environment.</p>
 <p>Real-time analysis for Pollution Prevention Analytical methodologies need to be further developed to allow for real-time, in-process monitoring and control prior to the formation of hazardous substances.</p>	 <p>Inherently Safer Chemistry for Accident Prevention Substances and the form of a substance used in a chemical process should be chosen to minimize the potential for chemical accidents, including releases, explosions, and fires.</p>

Tab. 1 - "I 12 principi della Green Chemistry" tratti dal sito Sigma-Aldrich

cesso deve essere il più basso possibile, idealmente minore di 50. Nel campo farmaceutico il PMI per un API diminuisce con il progredire dello sviluppo clinico e raggiunge il suo minimo quando il farmaco entra nella fase commerciale (vedi Fig. 1) [6].

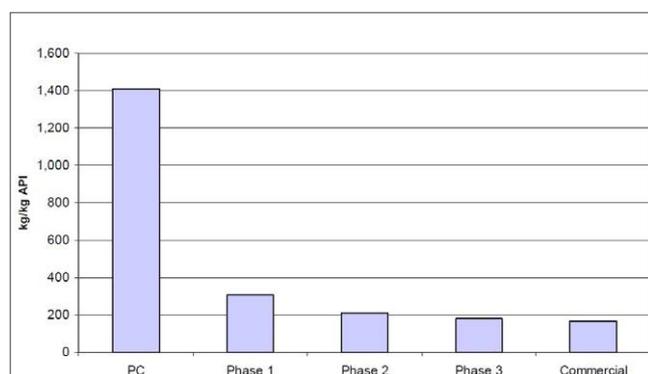


Fig. 1 - Andamento della mediana del PMI di un gran numero di processi industriali API in funzione della fase in cui si trova il principio attivo [6]

	Vantaggio ambientale	Vantaggio economico
Economia atomica	Diminuzione dei rifiuti	Incorporazione nel prodotto di tutto il valore dei reagenti
Riduzione dei solventi	Diminuzione dei solventi nei rifiuti	Minor costo dei solventi e di smaltimento
Ottimizzazione dei reagenti	Reazioni catalitiche, con reattivi riutilizzabili	Produttività aumentata
Sintesi convergenti	Diminuzione dei rifiuti Efficienza aumentata	Efficienza aumentata
Riduzione energetica	Riduzione dell'inquinamento dato da produzione, trasporto e uso dell'energia	Riduzione dei costi energetici
Analisi in-situ	Riduzione dei rischi per la salute e ambientali dovuti all'esposizione	Analisi più rapide
Sicurezza	Reattivi sicuri diminuiscono il rischio di esposizioni, rilasci, esplosioni e incendi	Lavorazioni più sicure

Tab. 2 - Vantaggio economico e vantaggio ambientale di un processo green a confronto

Motivazioni economiche della green chemistry

È molto importante cercare di massimizzare la *green chemistry* di un processo minimizzandone il PMI, dato che si è appurato che il vantaggio ambientale di una reazione più green coincide molto spesso anche con un vantaggio economico. Nella Tab. 2 si dimostra come spesso trovare la soluzione più efficiente e meno pericolosa dal punto di vista ambientale sia anche vantaggioso in termini economici.

L'impatto economico dell'applicazione della green chemistry ha però una portata ancora più ampia di quanto mostrato in Tab. 2. Infatti, sin dalla fine degli anni Novanta, sono stati istituiti degli indici borsistici che misurano le prestazioni delle aziende quotate in termini di sostenibilità e responsabilità di impresa. Inoltre, fondi azionari, pensionistici ed assicurativi devono mostrare l'origine del loro portafoglio economico e come la sostenibilità è integrata nella loro gestione finanziaria. Le analisi vengono fatte da varie società di analisi, come RobecoSAM, Eiris, Sustainalytics, Axia [7]. Il peso dei componenti viene calcolato sulla base dei ranking elaborati. Tra i più noti indici, si cita il Dow Jones Sustainability World o il Dow Jones Sustainability Europe, il Pacific Sustainability Index [8], il FTSE4Good, STOXX ESG e numerosi altri. Un comportamento più o meno responsabile verso l'ambiente ha quindi un peso importante su questi indici e sempre più questo può far variare il valore della società e il numero di investitori interessati a mantenere o a dismettere l'investimento stesso, da cui un'ulteriore interesse delle aziende verso un approccio eco-sostenibile.

Per tutti i motivi elencati molte aziende farmaceutiche hanno intrapreso da anni il monitoraggio delle loro attività con l'obiettivo di minimizzarne l'impatto ambientale. Questo impegno viene pubblicizzato sui loro siti istituzionali e in diverse pubblicazioni.

Lundbeck A/S, multinazionale farmaceutica danese ha recentemente ricevuto un'eccellente valutazione sulla 'corporate responsibility' da CSRhub [9], agenzia che fornisce l'accesso alle valutazioni ambientali, sociali e di Governance (ESG) delle maggior parte delle principali aziende del Nord America, Europa ed Asia, classificandosi al secondo posto tra tutte le aziende farmaceutiche mondiali.

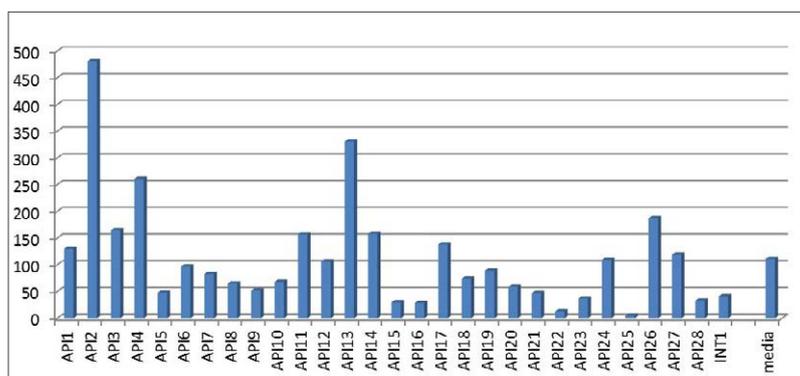


Fig. 2 - PMI degli API attualmente in produzione in LUPI. API13 è un API in fase clinica 2

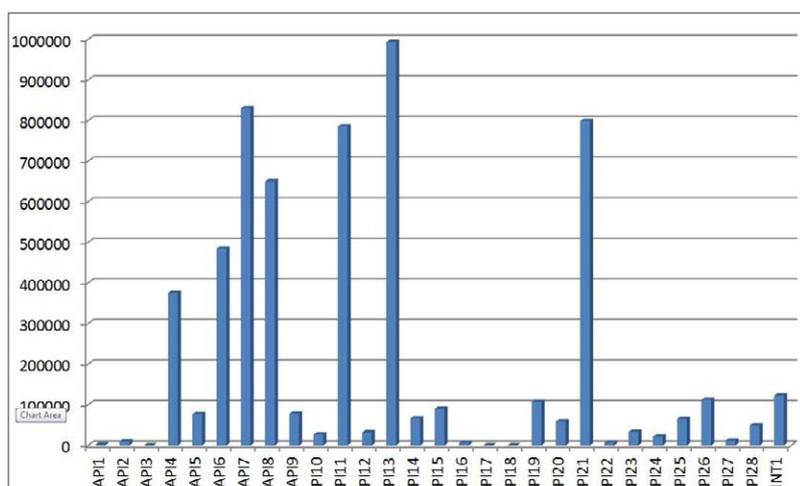
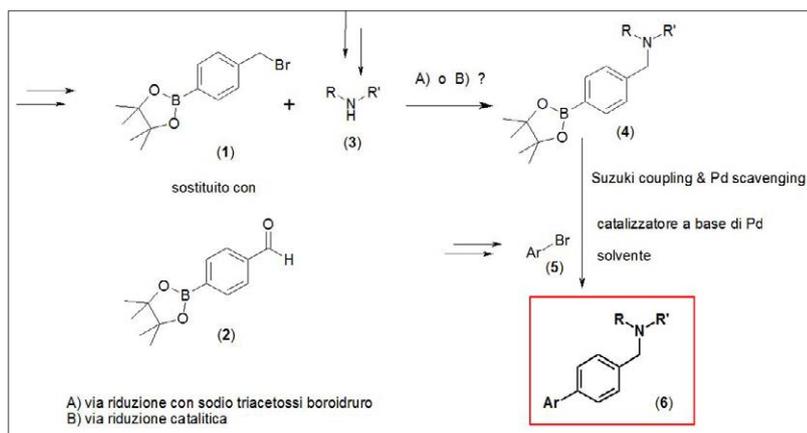


Fig. 3 - PMI dei processi attualmente in produzione in LUPI parametrizzati sulla quantità stimata da produrre nell'anno seguente, corrispondente alla quantità di reflui previsti per anno e prodotto. Questo grafico aiuta ad identificare immediatamente i processi che hanno un maggior ed un minore impatto industriale e quindi selezionare quelli su cui lavorare per una loro ottimizzazione. In questo articolo verrà discussa l'ottimizzazione del progetto codificato API13 e i conseguenti vantaggi sia in ottica green che economica.



Schema 1 - Schema di sintesi di API 13

Le valutazioni ESG valutano un'ampia gamma di azioni, tra cui gli sforzi di Lundbeck per risparmiare energia, per fornire ai dipendenti condizioni di lavoro sicure e per promuovere la trasparenza nelle interazioni con gli stakeholder chiavi.

Lundbeck Pharmaceuticals Italy (LUPI), sito produttivo di principi attivi farmaceutici (API) del gruppo, ha iniziato il monitoraggio del proprio impatto ambientale ormai da alcuni anni. In particolare uno degli obiettivi annuali assegnato dalla Casa Madre al Dipartimento di Ricerca e Sviluppo è quello di selezionare un processo industriale su cui intervenire in un'ottica di minimizzazione e diminuzione del suo impatto ambientale applicando alcuni degli strumenti descritti nel sito del Green Chemistry Institute ed utilizzati anche da altre compagnie.

In questo articolo verranno presentati l'approccio utilizzato e i risultati ottenuti con l'obiettivo di dimostrare che è veramente possibile conciliare una politica aziendale eco-sostenibile con gli interessi economici della compagnia stessa.

Case study

Sin dal 2011 l'American Chemical Society (ACS) ha promosso l'utilizzo dell'indice PMI come principale metro di misura e confronto della green chemistry dei processi industriali, essendo un metodo relativamente completo ed al contempo di semplice applicazione. Per questi motivi il suddetto indice è stato scelto per valutare il grado di "greenness" ovvero di sostenibilità dei processi di produzione di API o intermedi presso Lundbeck Pharmaceuticals Italy (Fig. 2). Il grafico tal quale può essere fuorviante, in quanto evidenzia i processi che hanno

il PMI maggiore, ma questo non implica direttamente che siano quelli che produrranno la maggior quantità di refluì, se non si considera anche la quantità prodotta di ogni singolo principio su base annuale. Per questo è stato deciso di valutare invece il valore ottenuto dalla moltiplicazione del PMI di ogni singolo prodotto per i quantitativi di produzione previsti nell'anno seguente (Fig. 3).

Quando il progetto venne selezionato l'API 13 (6) (Schema 1) era un nuovo principio attivo in fase clinica II la cui produzione veniva effettuata secondo la via di sintesi

individuata dalla medicinal chemistry. Il processo di tipo convergente con step chiave un coupling di Suzuki tra un estere boronico (4) e un eterociclo bromurato (5) aveva un PMI cumulativo di 331, inadeguato per la produzione di ulteriori quantitativi di API richiesti per la Fase II allora in corso e la successiva Fase III. Durante la fase II venne inoltre appurato che il materiale di partenza da cui veniva ottenuto il sintone (4) ovvero l'estere pinacolico dell'acido 4-(bromometilfenil)boronico (1) era genotossico in quanto positivo al test di Ames. Per questi motivi fu intrapreso un lavoro di revisione del processo a 360 gradi che ha portato alla fine a risultati molto positivi. Innanzitutto l'estere boronico dell'acido 4-formil-fenilboronico (2) venne identificato come potenziale alternativa non essendo una sostanza genotossica. Questa scelta rispetta in pieno il terzo principio della green chemistry, che suggerisce di effettuare sintesi con sostanze meno pericolose.

	Riduzione chimica	Idrogenazione catalitica
Resa	83%	76%
Purezza (GC)	>99%A	>99%A
Solventi / volumi	DCM 10vol + MeOH 9 vol poi sostituito	MeOH 8vol
Agente riducente	Sodio triacetossiboroidruro (STAB) 1.2 eq	5% Pt/C 0.1 %mol
Tempo di reazione	8 ore (aggiunta di STAB a porzioni)	Tempo di idrogenazione
Temperatura	25°C	70°C
Pro	Resa maggiore	Migliore atom economy, solvente singolo, work-up più semplice
Contro	STAB: molecola con elevato peso molecolare (211,94) per introdurre nel composto un solo atomo di idrogeno (peso atomico 1,008); sostanza reattiva con acqua; carico STAB come solido a porzioni Uso di solvente clorurato Reazione esotermica e work-up complesso	Potenziali problemi di sicurezza dovuti all'uso di idrogeno Resa leggermente minore
Costo relativo in materie prime	1	1
PMI	20.3	9.0

Tab. 3 - Sintesi del sintone (4) mediante amminazione riduttiva: confronto fra riduzione con sodio triacetossiboroidruro e idrogenazione catalitica

	Processo originario	Processo ottimizzato
Solventi/volumi	Metanolo 15vol	n-propanolo/H ₂ O 3/2vol
Sistema catalitico	Pd(dppf)Cl ₂ ·CH ₂ Cl ₂ 2 mol%	Pd(OAc) ₂ 0.075 %mol Ph-PA 0.15 %mol
Tempo di reazione	Almeno 72 ore	10 ore
Temperatura	Circa 65°C	87-88°C
Resa	87%	95%
Purezza	97.7 %A	>99 %A
Costo relativo in materie prime	2.5	1
PMI	21.5	7.2

Tab. 4 - Confronto fra condizioni iniziali e finali del coupling di Suzuki

A seguito della sostituzione del bromo-derivato (1) genotossico con l'aldeide corrispondente (2) venne studiato un metodo per l'ottenimento del sintone boronico (4) tramite amminazione riduttiva. Questa reazione può essere effettuata utilizzando agenti riducenti solitamente della classe dei boroidruri oppure mediante idrogenazione con catalisi eterogenea od omogenea. In un primo momento venne sviluppato e industrializzato un metodo di riduzione con sodio triacetossiboroidruo in diclorometano con isolamento del prodotto in metanolo. Successivamente con un'ottica orientata verso la futura fase commerciale venne anche identificato un processo via idrogenazione con catalizzatore a base di platino. I due processi per la preparazione del sintone (4) sono confrontati in Tab. 3.

Dai dati in tabella si evince che il processo via riduzione chimica è superiore all'idrogenazione soltanto per la resa. Tutti gli altri parametri sono a vantaggio del secondo metodo al punto che i costi relativi sono esattamente paragonabili, ma con indubbi vantaggi "green". Infatti al di là del dimezzamento del PMI sono anche soddisfatti ben 5 principi della green chemistry: il primo, sulla prevenzione della formazione dei rifiuti ridotti notevolmente; il secondo, sull'economia atomica non utilizzando più lo STAB; il quinto, sui solventi e materiali ausiliari più sicuri evitando l'uso del diclorometano; il nono, sul preferire i processi catalitici a quelli stechiometrici, e l'undicesimo, sul controllo in tempo reale degli inquinanti, in quanto i metodi analitici sviluppati hanno contribuito all'ottimizzazione dei processi monitorando la formazione dei sottoprodotti.

Per il coupling di Suzuki del sintone boronico (4) con l'eterociclo alogenato complesso (5) venne condotto uno screening di

solventi e catalizzatori individuando nuove condizioni di reazione particolarmente efficienti. In particolare venne identificato un nuovo sistema catalitico costituito da Pd(OAc)₂ e un derivato di un fosfoadamantano come legante (Ph-PA) in grado di garantire conversioni maggiori al 99% anche con loading molto bassi e in tempi molto più brevi del catalizzatore preformato Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ previsto nel metodo originario. Inoltre dallo studio del solvente di reazione emerse che la combinazione n-propanolo/acqua permetteva di condurre il coupling in condizioni più concentrate e con una cinetica più veloce favorita anche dalla precipitazione del prodotto nel mezzo di reazione. L'ottimizzazione di questo stadio del processo permise di semplificare notevolmente anche gli steps a valle come verrà poi discusso in dettaglio. La Tab. 4 riassume i vantaggi per la reazione di coupling dove si vede che parallelamente ad una drastica riduzione del PMI, addirittura 1/3 del processo originale, anche il costo relativo in materie prime è calato di 2,5 volte. Il nuovo processo soddisfa almeno 3 principi della green chemistry: il primo, sulla prevenzione della formazione dei rifiuti, il terzo, sull'utilizzo di sostanze meno pericolose quali il metanolo, e il sesto, sul massimizzare l'efficienza energetica in quanto il processo è risultato molto più veloce.

A valle dello stadio di coupling di Suzuki è necessario rimuovere il palladio per ottenere l'API con gli attributi di qualità desiderati. L'ottimizzazione condotta nella reazione di coupling consentì di semplificare notevolmente lo stadio di scavenging del metallo pesante. Infatti con un unico trattamento con carbone attivo (5% in peso) invece che una doppia purificazione con una resina funzionalizzata (45% in peso in totale) fu possibile abbassare in maniera consistente il livello di palladio ben al di sotto del limite richiesto dalle linee guida internazionali ICH. La Tab. 5 riassume i vantaggi

	Processo originario	Processo ottimizzato
Scavenger	SiliaBond DMT 45% in peso	Carbone attivo 5% in peso
Solventi/volumi	DCM/metanolo 29/22 vol	DCM/metanolo 15/5 vol
Palladio residuo	< 10 ppm	<10 ppm
Costo relativo in materie prime	62	1
PMI	70	25

Tab. 5 - Confronto fra condizioni iniziali e finali dello scavenging del palladio dopo il coupling di Suzuki



raggiunti in questo step del processo dove si può vedere che il costo relativo è diminuito di ben 62 volte ed il PMI è circa 1/3 del precedente soddisfacendo in pieno il primo principio della green chemistry.

Considerando l'intero processo, comprendente anche gli altri steps non presentati in questa sede, il PMI cumulativo è calato da 331 a 80, e similmente il costo relativo dei materiali è sceso di 3,8 volte.

Inoltre la valutazione del vantaggio economico della green chemistry non deve fermarsi soltanto al processo di produzione ma anche a quello di post-produzione dove vengono trattati gli effluenti prodotti. Bisogna infatti ricordare che anche il trattamento o lo smaltimento dei reflui è un costo e pertanto la riduzione dei materiali ha questo ulteriore vantaggio che può essere quantificato suddividendo i diversi possibili destini dei reflui, fra costo di incenerimento, trattamento biologico o riciclo dopo rigenerazione.

Sorge, infine, un'altra domanda: quanto tempo investire per migliorare un processo anche dal punto di vista "green"? Ovviamente non esiste una risposta definitiva in quanto ogni processo fa storia a parte, ma l'esperienza accumulata lascia intravedere un risultato che ricorda il principio empirico di Pareto o "legge 80/20" in quanto la maggior parte degli effetti è dovuta a un numero ristretto di cause. Pertanto spesso basta in realtà identificare i principali e limitanti fattori e lavorare solo su quelli per introdurre la maggior parte dei miglioramenti in un tempo limitato, quello che la società consumistica ci dà a disposizione.

Conclusioni

È possibile conciliare un approccio eco-sostenibile con gli interessi economici aziendali, e l'approccio applicato in Lundbeck Pharmaceuticals Italy è la sequenza descritta qui sotto che ha dato ottimi risultati:

- 1) calcolo del PMI per tutti i processi aziendali utilizzando i tools del Green Chemistry Institute;
- 2) calcolo dei reflui totali per prodotto su base annua moltiplicando i PMI per la quantità prevista da produrre nell'anno successivo;
- 3) selezione del prodotto con impatto maggiore o fra i maggiori;
- 4) valutazione del PMI dei singoli steps del processo di produzione del prodotto selezionato per capire su quali aspetti del processo investire risorse;
- 5) ottimizzazione degli steps identificati precedentemente monitorando nel tempo il lavoro effettuato ricalcolando il PMI ed il costo relativo per confermare che la direzione intrapresa è quella corretta.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, New York, Oxford University Press Inc., 1998, ISBN 0 19 850698 8.
- [2] D.J.C. Constable, A.D. Curzons *et al.*, *Green Chemistry*, 2001, **3**, 7.
- [3] D.J.C. Constable, A.D. Curzons *et al.*, *Green Chemistry*, 2002, **4**, 521.
- [4] ACS GCI web page <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry.html>
- [5] ACS GCI web page <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/research-innovation/tools-for-green-chemistry.html>
- [6] ACS GCI web page <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/greenchemistry/industriainnovation/gcpr-informex-2011-pmi-tool.pdf>
- [7] RobecoSAM web page <http://www.robecosam.com/>; Eiris web page <http://www.eiris.org/pension-funds/products-and-services/eiris-sustainability-ratings/>; Sustainalytics web page <http://www.sustainalytics.com/>; Axia web page <http://www.axia.org/?p=224>
- [8] J.E. Morhardt *et al.*, 2012 Sustainability Reporting of the World's Largest Drugs and Biotech Companies (*Pharmaceuticals) (Roberts Environmental Center, 2012)
- [9] CSRhub web page <https://www.csrhub.com/>

Green Chemistry: Fashion or Necessity?

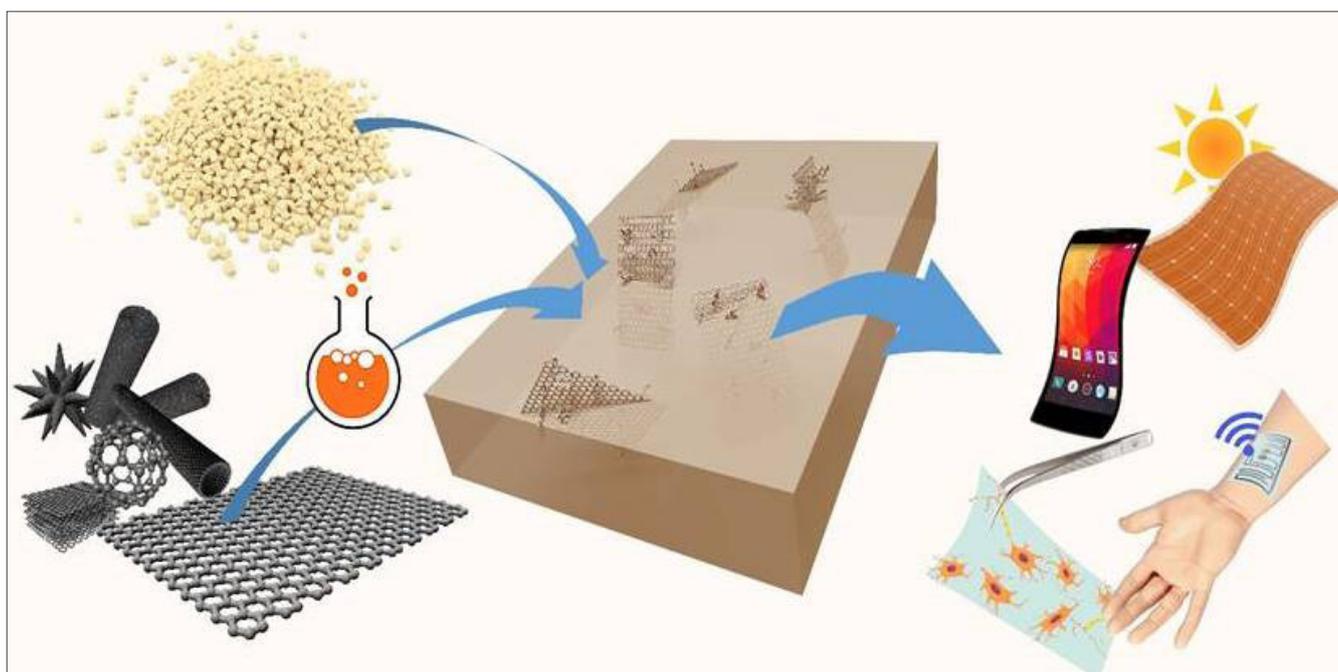
In recent years, more and more often we hear expressions such as "0 impact products", "eco-sustainability", "green approach" or "respectful to the environment" and someone wonders if behind these terms there is a temporary fashion, a real environmentalist approach or if there is rather an economic interest that takes advantage of the greater sensitivity developed by many people towards the environment. This article does not try to answer this question, but the many case studies evaluated in the synthesis of pharmaceutical active ingredients support the fact that, if there is the right will in the management, it is possible to reconcile an eco-friendly approach with the company's economic interests: when this synergy is realized, the results are very positive and noticeable.



TERESA GATTI, NICOLA VICENTINI, ENZO MENNA, MICHELE MAGGINI
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE - DISC
UNIVERSITÀ DI PADOVA
TERESA.GATTI@UNIPD.IT

FUNZIONALIZZAZIONE ORGANICA DI NANOSTRUTTURE DI CARBONIO PER LO SVILUPPO DI MATERIALI INTELLIGENTI A BASE POLIMERICA

Le nanostrutture di carbonio suscitano grande interesse, a causa delle loro peculiari proprietà elettriche, termiche e meccaniche in diversi settori tecnologici, dall'energia alla sensoristica alla biomedicina. La loro modificazione chimica con molecole organiche consente di ottenerne una migliore e più selettiva dispersione all'interno di matrici polimeriche, aprendo così la strada verso compositi di prossima generazione da utilizzarsi in svariate applicazioni che richiedono l'impiego di materiali intelligenti.



I nanomateriali suscitano l'attenzione della comunità scientifica e industriale da più decenni ormai e hanno già oltrepassato il confine di un loro uti-

lizzo prettamente relegato al campo della ricerca di base, per entrare nel mondo vero e proprio della produzione industriale su larga scala e dell'impie-

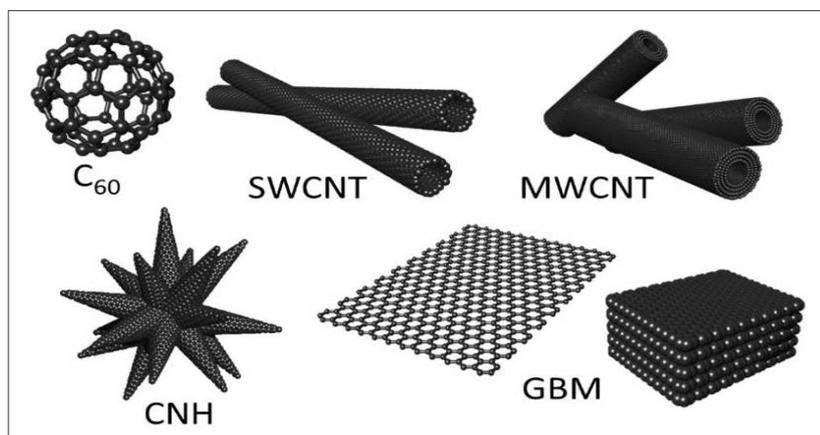


Fig. 1 - Rappresentazioni tridimensionali delle principali nanostrutture di carbonio

go in prodotti d'uso comune, quali batterie, rivestimenti, cosmetici e prodotti alimentari. Con una recente raccomandazione, la Commissione Europea (2011) ha esplicitamente richiesto che venga utilizzata una specifica definizione di nanomateriale, da integrarsi poi nei principali regolamenti europei sulle sostanze chimiche, quali il REACH ed il CLP. Rientrano nella definizione di nanomateriali tutte quelle specie chimiche in cui almeno una delle tre dimensioni è compresa nell'intervallo tra 1 e 100 nanometri. In questo contesto, le nanostrutture di carbonio (carbon nanostructures, CNS) svolgono un ruolo di primo piano, essendo costituite di un elemento che è la base della vita sul pianeta Terra ed è largamente disponibile attraverso fonti naturali di vario genere [1].

Alle CNS appartengono, nell'ordine in cui sono stati scoperti, i fullereni, tra cui il più importante è il [60]fullerene (C_{60}), i nanotubi di carbonio (CNT) a parete singola (single walled carbon nanotubes, SWCNT) e a parete multipla (multi walled carbon nanotubes, MWCNT), i nanoconi di carbonio (carbon nanohorns, CNH) e i materiali a base di grafene (graphene based materials, GBM). La scoperta dei primi e degli ultimi dell'elenco ha portato all'assegnazione di ben due premi Nobel, rispettivamente per la Chimica e per la Fisica, nel 1996 e nel 2010 [2]. In Fig. 1 sono riportate le strutture tridimensionali di queste specie. Ne esistono anche altre, più esotiche, quali ad esempio i nanodots di carbonio ed i nano-diamanti di carbonio.

Si tratta di nanomateriali costituiti da reticoli di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 , quindi fondamentalmente tenuti insieme da doppi legami carbonio-carbonio coniugati che vanno a generare un sistema di elettroni π espanso su tutta la nanostruttura. È que-

sta di fatto l'origine della buona conducibilità elettrica in queste specie, che si accompagna ad altre proprietà, quali la conduzione termica, la resistenza meccanica e l'elevato rapporto superficie/volume. Nell'edizione n. 1 del 2016 di questa stessa rivista Paolo Ciambelli ha riportato in dettaglio i metodi di produzione delle principali CNS ed alcuni tra gli attori presenti sul mercato più attivi nella loro produzione ed incorporazione all'interno di prodotti d'uso comune [3].

La combinazione delle CNS con polimeri è un approccio largamente utilizzato per modificare le proprietà di questi ultimi, arricchendoli di alcune delle caratteristiche chiave delle prime. La casistica delle possibili combinazioni è molto varia e l'intento può essere di volta in volta quello di migliorare nel materiale polimerico aspetti quali le conduzioni elettriche o di calore, lo schermaggio di radiazione elettromagnetica e la resistenza meccanica. Vengono quindi largamente prodotti e testati molti tipi di nanocompositi polimerici (polymer nanocomposites, PNC) contenenti CNS che hanno il ruolo di "nanofillers" all'interno della matrice polimerica, andandone a variare anche molti altri parametri fisici oltre a quelli sopra citati, tra i quali sovente il grado di cristallinità/percentuale amorfa, le dimensioni dei cristalliti, la temperatura di cristallizzazione, la temperatura di transizione vetrosa e il punto di fusione. Sfortunatamente però, l'incorporazione di CNS all'interno di materiali soft non porta sempre agli esiti sperati. Infatti le CNS hanno una forte tendenza ad aggregare tra loro tramite interazioni di van der Waals tra i sistemi di elettroni π che le costituiscono, e quindi a distribuirsi in modo poco omogeneo all'interno della fase polimerica. Quanto maggiore è l'aggregazione, tanto minore risulterà l'interazione tra la matrice e la sostanza usata come nanofiller, portando a caratteristiche meno vantaggiose, o addirittura deleterie, del PNC. Infatti, il vantaggio di usare materiali in nanoforma nasce proprio dalla loro estesa area superficiale, che amplifica notevolmente le interazioni intermolecolari con la fase circostante. Se viene meno questo requisito, si perde sostanzialmente l'utilità di ricorrere al mondo dei nanomateriali (che peraltro sono generalmente più costosi degli analoghi corrispondenti in forma bulk).

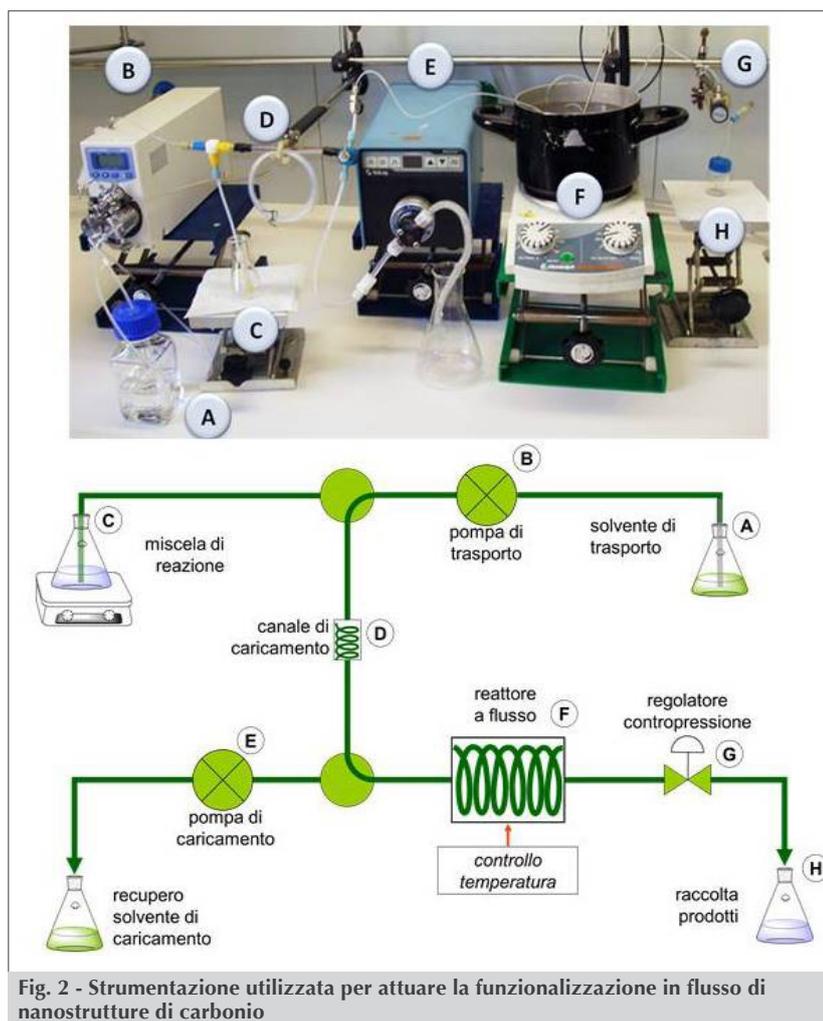


Fig. 2 - Strumentazione utilizzata per attuare la funzionalizzazione in flusso di nanostrutture di carbonio

Se l'approccio più semplice alla preparazione di questi PNC è quello del mescolamento delle CNS con il polimero fuso, oppure in soluzione acquosa/organica, esso non garantisce di ottenere i migliori risultati in termini di qualità della dispersione e conseguentemente di proprietà del composito finale, perché le CNS tendono a formare aggregati, portando a una più o meno pronunciata separazione di fase. Altri approcci sono stati considerati nel tempo, quali per esempio la polimerizzazione dei monomeri in presenza delle CNS, il mescolamento con l'ausilio di tensioattivi (che migliorano la dispersione delle CNS in mezzi liquidi) e la funzionalizzazione chimica delle CNS. Quest'ultimo aspetto è l'oggetto del presente articolo e cercheremo quindi di darne una visione il più esaustiva possibile. Trattandosi di un campo estremamente vasto ci limiteremo comunque a discutere dei casi legati alla preparazione di *PNC funzionali* intesi per l'utilizzo nel campo dei materiali intelligenti. Esempi ulteriori oltre a quelli

qui discussi possono essere trovati dal lettore interessato all'interno di una nostra microreview apparsa all'inizio del 2016 sull'*European Journal of Organic Chemistry* [4].

Da un punto di vista strettamente chimico, due sono le modalità principali per funzionalizzare le CNS: quella covalente e quella non-covalente. Alla prima appartengono tutta una serie di reazioni sui doppi legami C-C o sui difetti ossigenati spesso presenti, o inducibili, sulle CNS, che sono state messe a punto nel corso degli ultimi 25 anni da svariati gruppi di chimici organici nel mondo. Ci preme ricordare in particolare due di queste reazioni: la prima è l'addizione 1,3-dipolare di ilidi azometiniche ai doppi legami C-C, sviluppata sui fullereni all'inizio degli anni Novanta nei laboratori dove ora noi stessi lavoriamo [5]. La seconda reazione è l'addizione di sali di arildiazonio ai doppi legami C-C, introdotta nei laboratori di James Tour della Rice University di Houston (Texas) [6]. Sono due reazioni completamente diverse: infatti, mentre la prima è generalmente lenta (può durare giorni), la seconda, procedendo verosimilmente attraverso un meccanismo radicalico,

è molto veloce (minuti). Per questo, nell'intento di ottimizzare tali reazioni è opportuno seguire due approcci differenti. Per l'addizione 1,3-dipolare è stata ad esempio dimostrata, in seguito, dal gruppo di Maurizio Prato a Trieste la possibilità di incrementare notevolmente la velocità mediante l'utilizzo di microonde [7]. Nel nostro gruppo di ricerca è stato invece messo a punto e brevettato un processo in flusso che permette di ridurre i tempi di reazione e di monitorare l'evoluzione della reazione in continuo e che, soprattutto, fornisce nuove prospettive per un possibile incremento di scala (scale-up) [8, 9]. In Fig. 2 è riportata una foto della semplice strumentazione con la quale si possono effettuare tali reazioni in flusso, insieme ad uno schema delle componenti del sistema.

Per quanto riguarda invece la reazione di arilazione diretta tramite uso o generazione *in situ* di sali di diazonio, ciò che si può migliorare è la capacità di esercitare un controllo sul grado di funzionaliz-

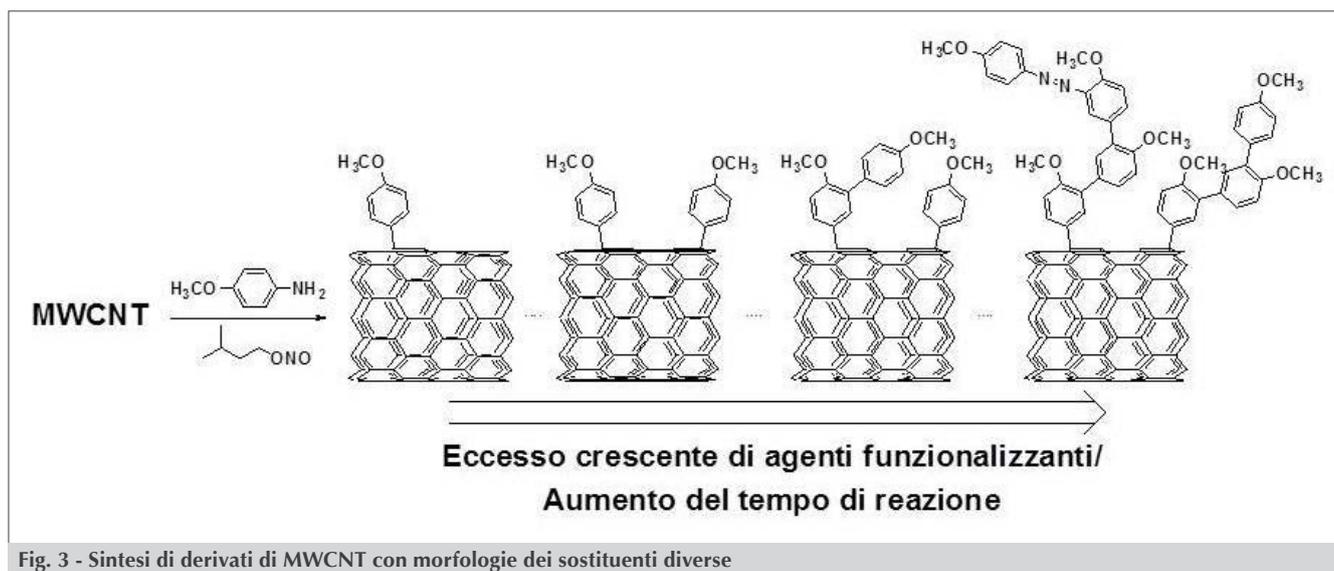


Fig. 3 - Sintesi di derivati di MWCNT con morfologie dei sostituenti diverse

zazione e sulla morfologia dei prodotti, trattandosi appunto di un processo veloce e che coinvolge la formazione di radicali, che, come è noto, sono quasi sempre specie molto reattive. In questo senso, il nostro gruppo di ricerca si è concentrato in passato sul tentativo di razionalizzare questo metodo di funzionalizzazione, studiando come caso rappresentativo la reazione tra MWCNT e *p*-metossianilina, in presenza di isoamil nitrito, mediante formazione *in situ* del corrispondente radicale arilico [10]. Da questo studio è emerso che sia il tempo di reazione sia il rapporto tra la quantità di reagenti e di CNS giocano un ruolo chiave sulla tipologia di funzionalizzazione che si ottiene alla superficie dei MWCNT. Infatti, aumentando tempi e quantità di agente funzionalizzante, si passa dalla sintesi di derivati che presentano singoli sostituenti *p*-metossifenilici alla formazione di strutture poliariliche ramificate sulla superficie dei MWCNT. In pratica, quando è in grande eccesso rispetto ai MWCNT, il reagente si lega dapprima alla superficie della nanostruttura formando uno strato di sostituenti, che viene a sua volta ulteriormente funzionalizzato dall'eccesso di reagente (Fig. 3). Un effetto analogo si ottiene prolungando il tempo di reazione.

La funzionalizzazione non-covalente delle CNS si basa sulle interazioni (dette di π - π stacking) che si stabiliscono tra sistemi elettronici di tipo π . Facendo uso di idrocarburi policiclici aromatici o di altre molecole contenenti sistemi π estesi è quindi possibile legare in modo reversibile alle CNS funzionalità di vario tipo. I sistemi usati principalmente sono a base di naftalene, pirene o antracene, a loro volta decorati

con catene alchiliche o particolari gruppi funzionali scelti in base alle finalità dello studio: ad esempio stabilire interazioni con altre specie chimiche o promuovere reazioni successive. Appartiene alla categoria di funzionalizzazione non-covalente anche la dispersione delle CNS con l'ausilio di tensioattivi, tramite i quali è possibile ottenere buone dispersioni in acqua o solventi polari. Va tuttavia tenuto in considerazione il fatto che i tensioattivi rimangono aderenti alle CNS anche nel materiale finale e possono quindi influire sulla conducibilità elettrica in modo significativo, essendo materiali isolanti.

La decorazione delle CNS con catene polimeriche è un approccio largamente utilizzato per la preparazione di PNC, ma anche per migliorarne la dispersione in mezzi fluidi. I polimeri possono essere ancorati alla superficie delle CNS tramite legami covalenti o interazioni non-covalenti: tutto sta nel selezionare le giuste unità in grado di consentire tale ancoraggio. Si possono distinguere due varianti principali per questo approccio: quella detta "grafting to", secondo cui vengono prima preparate catene polimeriche aventi alle estremità (o sui sostituenti laterali) le funzionalità chimiche in grado di garantire il legame con la nanostruttura e successivamente fatte reagire con la nanostruttura stessa, e la variante "grafting from", per cui le CNS vengono prima funzionalizzate con un'apposita unità in grado di agire da monomero di partenza o da iniziatore per la successiva polimerizzazione di uno o più monomeri. Il nostro gruppo di ricerca ha studiato in passato l'impiego di quest'ultimo approccio, applicato a polimerizzazioni viventi secondo il metodo RAFT (reversible addition-frag-

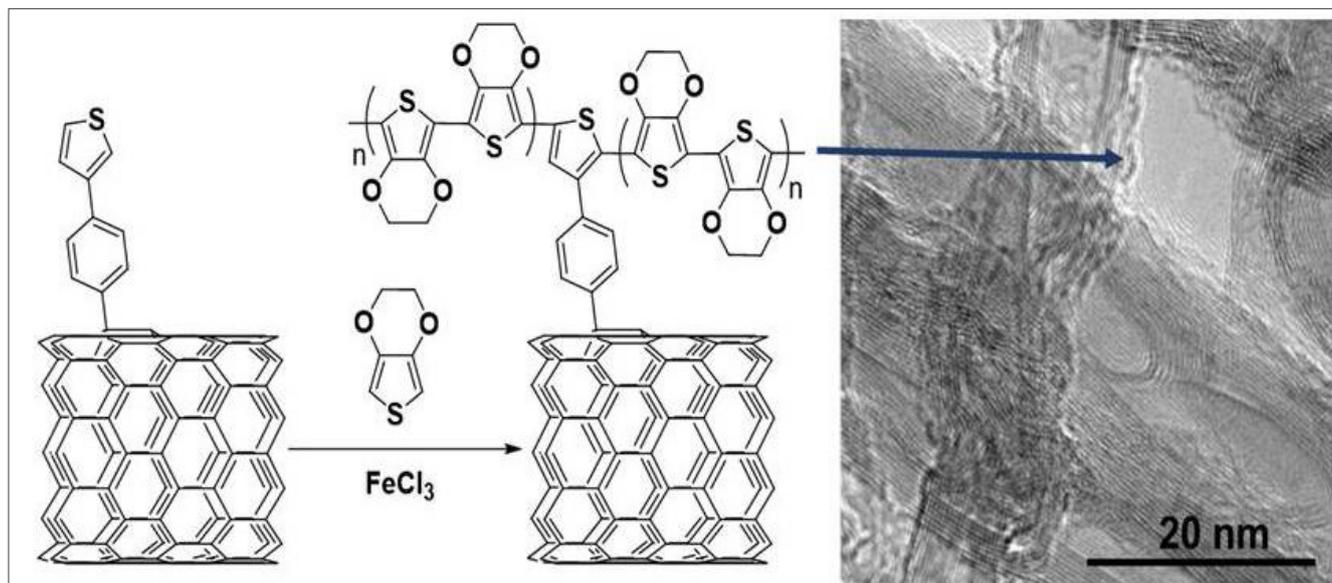


Fig. 4 - Crescita di polimero coniugato a partire da opportuno gruppo funzionale legato covalentemente alla superficie dei MWCNT. La presenza del polimero sulla superficie dei nanotubi si nota chiaramente dall'immagine al microscopio elettronico (come indicato dalla freccia blu)

mentation chain transfer). Sono stati preparati derivati di C_{60} , CNT e GBM recanti funzionalità a base di tritiocarbonato in grado di agire da iniziatori per la polimerizzazione RAFT dello stirene, consentendo così la preparazione di PNC covalenti CNS - stirene tramite un processo altamente controllabile [11]. Più di recente inoltre, abbiamo tentato l'approccio "grafting from" anche per la preparazione di PNC covalenti CNS - polimeri conduttori, visto l'interesse che suscitano questi ultimi in settori quali l'energia, l'elettronica e la sensoristica/robotica. A tal fine abbiamo preparato derivati di MWCNT funzionalizzati con sostituenti tiofenici come quelli riportati in Fig. 4, che possono essere coinvolti come co-monomeri nella polimerizzazione ossidativa del 3,4-etilenediossitiolfene (EDOT), per far crescere catene di poli(3,4-etilenediossitiolfene), comunemente detto PEDOT, legate covalentemente alle CNS. In questo modo abbiamo ottenuto un materiale composito in cui il polimero è prevalentemente cresciuto sulla superficie dei MWCNT, come è stato possibile evidenziare tramite immagini al microscopio elettronico a trasmissione ad alta risoluzione (Fig. 4) [12].

L'introduzione di sostituenti sulle CNS tramite approccio chimico è una strategia largamente usata per limitare l'aggregazione. Essa è anche spesso utile per eliminare eventuali impurezze presenti nel materiale grezzo di partenza. La funzionalizzazione covalente delle CNS ha tuttavia lo svantaggio di modificarne la struttura elettronica, interrompendo la

coniugazione dove si formano i nuovi legami, convertendo il carbonio da sp^2 a sp^3 . Gli effetti negativi possono comunque essere minimizzati se si riesce a limitare la densità dei difetti sp^3 . Si tratta in pratica di trovare un buon compromesso tra una funzionalizzazione non troppo "aggressiva" e un guadagno significativo in solubilità/dispersione. In questo contesto il nostro gruppo si è concentrato sullo studio di funzionalizzazioni covalenti controllate di CNS con sostituenti opportuni al fine di migliorarne l'interazione con matrici polimeriche. Ci preme segnalare che la necessità di funzionalizzare le CNS è ormai emersa anche a livello industriale. In Galles è stata addirittura avviata un'azienda, Haydale, che si occupa, tra l'altro, anche di questo aspetto, avendo messo a punto un vero e proprio processo industriale per la funzionalizzazione di CNS e altri nanomateriali tramite l'ausilio di plasmii reattivi [13].

Il caso dei polimeri coniugati, introdotto prima, è di nostro particolare interesse, trattandosi di materiali molto attraenti per le loro proprietà di assorbimento della luce e trasporto delle cariche elettriche. Tra questi, il poli(3-esiltiofene) [poly(3-hexylthiophene), P3HT] è stato (ed è tutt'ora) un protagonista chiave del cosiddetto "fotovoltaico organico" e, in combinazione con derivati solubili del C_{60} (ecco che ritorna l'importanza di far uso di CNS opportunamente funzionalizzate), ha permesso di scrivere un intero capitolo della storia dell'optoelettronica [14]. L'uso dei CNT in questo tipo di applicazione è stato ten-

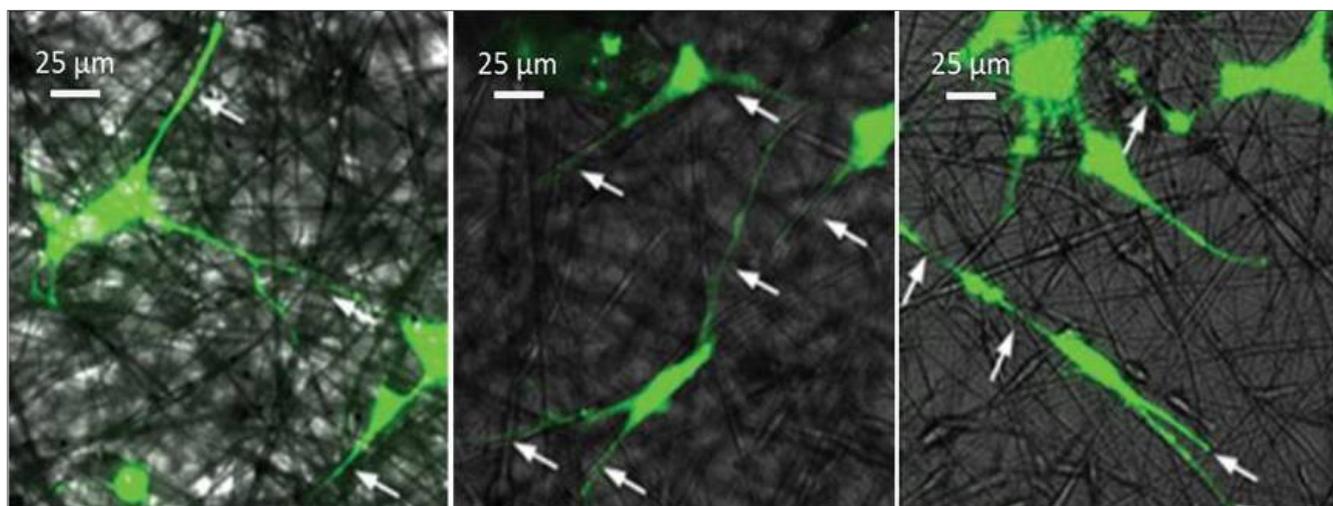


Fig. 5 - Crescita di cellule staminali umane del sangue periferico (HCMC) su un substrato nanofibroso a base di un PNC PLLA-MWCNT. Le cellule progenitrici multipotenti indifferenziate si sviluppano verso il lignaggio neuronale sul substrato contenente i CNT. Le frecce bianche indicano l'estendersi dei neuriti lungo l'orientazione delle fibre (adattato da rif. [18] con il permesso di Future Medicine Ltd., tramite copyright Clearance Center, Inc.)

tato largamente, ma senza mai raggiungere i risultati sperati. In questo senso una loro funzionalizzazione organica può essere utile per migliorarne le interazioni con il P3HT, che è a base tiofenica. Per questo motivo abbiamo proposto una funzionalizzazione dei SWCNT con residui contenenti tiofene [15]. La sintesi dei SWCNT funzionalizzati è stata effettuata con due approcci differenti: in normali condizioni "batch" e mediante un processo in flusso. Si è visto (in collaborazione con Bruno Pignataro dell'Università di Palermo) che i prodotti ottenuti nei due casi interagiscono in modo significativamente diverso con il polimero coniugato: infatti, mentre la fluorescenza del P3HT rimane invariata in seguito alla sua combinazione con i SWCNT funzionalizzati in "batch", essa subisce un quenching significativo nel caso di miscele con nanotubi funzionalizzati in flusso. Quest'ultimo comportamento è indice di un forte accoppiamento elettronico tra i due materiali, che non sembra sussistere invece nel primo caso. Da questo studio si è potuto ancora una volta dedurre come la morfologia della funzionalizzazione abbia un'importanza chiave nel guidare le interazioni delle CNS con altri materiali.

Alla luce di questa esperienza abbiamo più di recente sperimentato la combinazione, ancora una volta con P3HT, di SWCNT e di ossido di grafene ridotto (reduced graphene oxide, RGO, un GBM) opportunamente funzionalizzati, per testarne le potenzialità come materiali trasportatori di buche in un altro settore del fotovoltaico di terza generazione, non più strettamente organico, bensì "ibrido", che è quello

delle celle solari a base di perovskiti (perovskite solar cells, PSC) [16]. Queste ultime sono di massimo interesse per la comunità scientifica che si occupa di fotovoltaico in quanto hanno buone prospettive di eguagliare le prestazioni del silicio. Le PSC hanno però un forte punto a sfavore ancora irrisolto, che è necessario superare per un possibile ingresso nel mercato: non sono abbastanza stabili ai fattori ambientali quali l'umidità, il calore e l'eccesso di radiazione luminosa. I PNC da noi proposti, che sono stati ottenuti applicando un opportuno protocollo in grado di eliminare i maggiori aggregati presenti nella matrice polimerica, hanno permesso, oltre che di aumentare le performance delle PSC rispetto all'uso del solo P3HT come conduttore di buche, anche di mantenere tali performance stabilmente nel tempo. In un caso particolarmente significativo tra quelli testati, si sono raggiunti tempi di più di 4 mesi.

Il nostro interesse per i PNC a base di CNS si muove anche nel campo della biomedicina ed in particolare dell'ingegneria dei tessuti. Da qualche anno infatti, in collaborazione con Francesco Filippini del Dipartimento di Biologia dell'Università di Padova, stiamo testando l'efficacia di PNC basati su acido poli-L-lattico (PLLA) e MWCNT come substrati attivi nell'indurre la proliferazione e il differenziamento di cellule neuronali. Anche in questo caso, per consentirne una omogenea distribuzione all'interno della fase polimerica, abbiamo funzionalizzato covalentemente la superficie dei MWCNT con gruppi *p*-metossifenilici (*vide supra*), con un grado di ricoprimento sufficiente a limitare l'aggregazio-

ne, ma non tale da deteriorare le proprietà elettro-
niche rispetto al materiale di partenza. Il PLLA è
stato scelto in quanto polimero altamente biocom-
patibile (approvato dalla FDA), mentre l'attività dei
CNT nell'indurre la stimolazione di neuroni è nota
già da tempo (il gruppo di Maurizio Prato a Trieste
è molto attivo nel campo) [17]. L'idea di testarne
l'attività all'interno di una matrice polimerica nasce
però dalla necessità di contenere il più possibile gli
eventuali effetti collaterali citotossici che possono
risultare in seguito all'uptake dei CNT all'interno
delle cellule stesse. Il polimero funziona quindi
come una sorta di "alloggiamento" per le CNS. I
PNC sono stati testati in forma di film sottili e di
fibre di dimensioni nanometriche, ottenute trami-
te la tecnica dell'elettrospinning (in collaborazione
con Carla Marega, del nostro dipartimento), in un
primo tempo su cellule di tipo SH-SY5Y (normal-
mente utilizzate per studiare in vitro modelli di dif-
ferenzamento neuronale) [18] e successivamente
su cellule staminali umane del sangue periferico
(human circulating multipotent cells, HCMC), che
non suscitano problematiche di tipo etico, non es-
sendo embrionali, ma prese dal sangue di pazienti
adulti [19]. I substrati nanofibrosi hanno dimo-
strato di essere generalmente più attivi, avendo una
morfologia che meglio riproduce quella della ma-
trice extracellulare, nella quale le cellule crescono
in vivo, ed essendo inoltre dotati di una porosità
intrinseca che permette un migliore passaggio dei
nutrienti verso le cellule ed uscita delle sostanze
di scarto. Si è visto come di fatto i neuriti crescano
proprio seguendo la direzionalità delle fibre (Fig. 5)
e si prospetta quindi interessante, come prossimo
passo di questo lavoro, la possibilità di usare fibre
allineate secondo una direzione preferenziale per
indurre la crescita di veri e propri fasci di neuroni
che possono evolvere ulteriormente in veri e propri
nervi.

Allo stesso tempo portiamo avanti la preparazione
e il test *in vivo* di sistemi impiantabili per via chi-
rurgica in grado stimolare la rigenerazione di nervi
periferici. Per questi nuovi prototipi abbiamo fatto
ricorso alla stampa 3D, in combinazione con elet-
trospinning, per ottenere substrati facilmente maneg-
giabili e suturabili a base di PLLA e del composito
PLLA-MWCNT. Nel caso si dimostrassero efficaci,
essi potrebbero essere interessanti alternative ai fo-
glietti di collagene animale utilizzati attualmente per
questo scopo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Araujo, *Carbon Nanostructures*, Springer, Germany, 2015.
- [2] a) https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/;
b) http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/.
- [3] P. Ciambelli, *La Chimica e l'Industria*, 2016, **1**, 24.
- [4] T. Gatti *et al.*, *EurJOC*, 2016, **6**, 1071.
- [5] M. Maggini *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9798.
- [6] J.L. Bahr *et al.*, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3823.
- [7] F.G. Brunetti *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14580.
- [8] P. Salice *et al.*, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 9092.
- [9] M. Maggini *et al.*, "Method for synthesis of functionalised carbon nanotubes by cycloaddition under continuous flow conditions and apparatus for the method", WO 2012156297.
- [10] P. Salice *et al.*, *Carbon*, 2014, **74**, 73.
- [11] P. Salice *et al.*, *Chem. Commun.* 2013, **49**, 8048.
- [12] T. Gatti *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, accepted manuscript.
- [13] <http://www.haydale.com/>
- [14] A.J. Heeger, *Adv. Mater.* 2014, **26**, 10.
- [15] P. Salice *et al.*, *J. Mater. Chem. C* 2015, **3**, 303.
- [16] T. Gatti *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* 2016, **26**, 7443.
- [17] a) G. Cellot *et al.*, *Nat. Nanotech.* 2009, **4**, 126; b) A. Fabbro *et al.*, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013, **65**, 2034.
- [18] N. Vicentini *et al.*, *Carbon*, 2015, **95**, 725.
- [19] G. Scapin *et al.*, *Nanomedicine*, 2016, **11**, 1929.

Organic Functionalized Carbon Nanostructures for Polymer-Based Smart Materials

Carbon nanostructures are appealing nanomaterials because of their peculiar electrical, thermal and mechanical properties for many technological fields, ranging from energy to sensing and biomedicine. Their chemical modification with organic molecules allows to obtain an improved and more selective dispersion within polymer phases, paving the way to next generation composite materials to be used in different applications requiring smart materials as the basic constituents.

SAVE

- ✓ Sistemi di controllo (DCS, PLC, PC industriali)
- ✓ Strumentazione industriale di misura e controllo
- ✓ Interfacciamento HMI
- ✓ Sensoristica
- ✓ Quadri e regolatori
- ✓ Software per l'industria
- ✓ SCADA, telecontrollo e reti tecnologiche
- ✓ Strumentazione da laboratorio
- ✓ Valvole e attuatori
- ✓ Efficienza energetica
- ✓ Motion control
- ✓ Fieldbus e comunicazione
- ✓ IoT per l'industria

Fiera di Verona
18-19 ottobre 2017

Organizzato da

EIOI



Sponsored by



BECKHOFF

KEYENCE

Supported by



GISI riconosce SAVE quale evento italiano di riferimento per automazione, strumentazione, sensoristica

Partner ufficiale



Registrazione gratuita per gli operatori professionali



11

edizioni di successo



7.000

operatori previsti



+200

aziende rappresentate



20

convegni plenari



+50

workshop





IACOPO CIABATTI, CRISTINA FEMONI, MARIA CARMELA IAPALUCCI, STEFANO ZACCHINI
DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE "TOSO MONTANARI",
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
IACOPO.CIABATTI2@UNIBO.IT

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI "CHINI CLUSTER": QUATTRO DECADI DI RICERCA VERSO LA COMPrensIONE DEL NANOMONDO

Sulla base delle loro uniche proprietà strutturali, i "Chini Clusters" rappresentano una pietra miliare nella chimica dei composti carbonilici. Con questo personale contributo, vengono ripercorsi gli eventi più rappresentativi della loro caratterizzazione strutturale per opera del prof. Giuliano Longoni in occasione del suo pensionamento.

Da sempre, la chimica dei composti carbonilici riveste un ruolo di primo piano nel campo dell'industria, della catalisi, nell'evoluzione delle teorie di legame e del conteggio elettronico, presentando risposte che hanno dato luce a nuovi scenari e quindi nuove domande. Una chimica multidisciplinare che si colloca tra la scienza dei materiali e quella molecolare. Storicamente l'accrescimento della nuclearità di questi oggetti molecolari ha permesso di raggiungere dimensioni nanometriche entrando di diritto a far parte del mondo delle nanoscienze e delle nanotecnologie [1]. In effetti, un nanocluster carbonilico può essere descritto semplicemente come una nanoparticella perfettamente monodispersa che, nel caso dei composti carbonilici, è stabilizzata da monossido di carbonio [2].

I primi studi sistematici sulla chimica dei cluster carbonilici sono stati condotti dal gruppo di ricerca di Jack Lewis (1928-2014) e da quello di Paolo Chini (1928-1980) [3]. Le due attività di ricerca non si sovrapponevano sia a causa delle diverse tecniche di sintesi che nella scelta dei metalli di transizione impiegati. Infatti, mentre a Milano si sintetizzavano

principalmente cluster carbonilici anionici a base di nichel, platino, cobalto e rodio, a Cambridge la ricerca si concentrava sullo studio di cluster neutri di osmio e rutenio. Ci fu una naturale spartizione della tavola periodica.

Per quanto concerne il gruppo di Chini, lo studio dei cluster di platino rappresenta uno dei risultati scientifici di maggior prestigio, il fiore all'occhiello in risposta agli interessanti risultati maturati nell'ambito dei cluster di osmio del gruppo inglese. Al centro di questi studi si poneva la caratterizzazione chimica e strutturale dei $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ ($n=1-10$) generalmente menzionati come "Chini cluster" in onore al fondamentale contributo dello scienziato (Fig. 1). Ancora oggi questi oggetti molecolari costituiscono il cuore della chimica dei cluster carbonilici di platino infatti, da un punto di vista sintetico, non rappresentano solo un punto di arrivo, ma anche il prodotto di partenza per la sintesi di altri cluster tridimensionali-globulari come $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$, $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$ e $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$. L'elevata nuclearità porta ad un'incipiente metallizzazione che può essere quantificata stimando il gap HO-

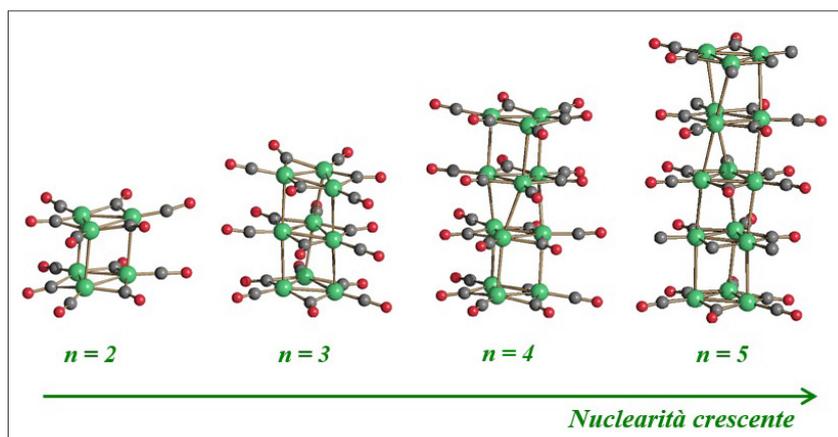


Fig. 1 - Struttura molecolari delle specie $[Pt_n(CO)_n]^{2-}$ ($n=2-5$) disposte in ordine di nuclearità crescente

soltanto degli addetti ai lavori ma anche quella di scienziati attivi nel campo della catalisi [4], dello studio delle proprietà di emissione [5] e del dinamismo molecolare in soluzione [6]. Infine, oltre al loro semplice utilizzo come precursori di nanoparticelle [2], le proprietà di auto-assemblaggio sono state utilizzate, mediante litografia-soft, per la fabbricazione di fili di platino conduttivi di dimensione sub-micrometrica [7]. La loro valenza interdisciplinare ha quindi acceso l'interesse di ricercatori appartenenti a differenti ranghi della scienza favo-

rendo un dibattito costruttivo senza eguali in questo campo. Le difficoltà incontrate nella loro caratterizzazione strutturale sono comuni al resto della famiglia dei composti carbonilici di platino. In effetti, nonostante le evidenze spettroscopiche all'infrarosso indichino la presenza di dozzine di composti, nel

MO-LUMO mediante studi elettrochimici. L'appellativo di nano-condensatore molecolare deriva quindi dalla proprietà di multivalenza in concomitanza con le dimensioni nanometriche [1]. Lo studio dei "Chini cluster" rappresenta un risultato scientifico di grande interesse che, alla luce delle loro peculiari proprietà, ha attratto l'attenzione non

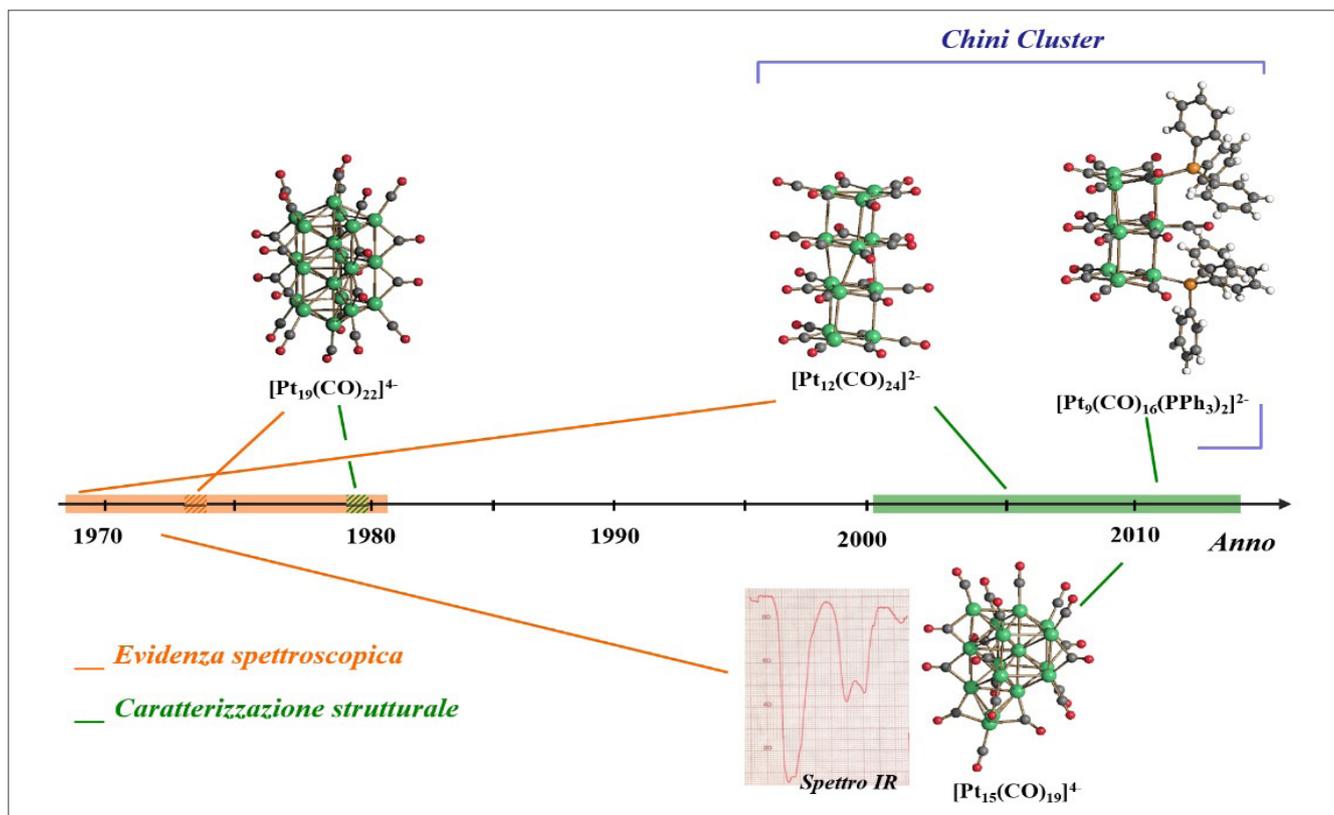


Fig. 2 - Divario temporale che intercorre tra la prima evidenza spettroscopica di un cluster carbonilico di platino e la sua definitiva caratterizzazione strutturale. Vengono riportate le strutture molecolari di due cluster tridimensionali-globulari di platino quali $[Pt_{15}(CO)_{19}]^{4+}$ e $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4+}$ e due esempi di "Chini cluster" come $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$ e $[Pt_9(CO)_{16}(PPh_3)_2]^{2-}$. Di fianco alla struttura molecolare del cluster $[Pt_{15}(CO)_{19}]^{4+}$ è riportato il relativo spettro infrarosso registrato da G. Longoni nel 1973 presso il laboratorio di ricerca di L.F. Dahl

caso dei cluster tridimensionali di platino, il numero delle specie chimiche ad oggi caratterizzate risulta essere abbastanza modesto se paragonato con quello di altre famiglie omo-metalliche. Ciò che colpisce è il grandissimo ritardo che intercorre tra la prima osservazione sperimentale di una nuova specie chimica e la sua definitiva caratterizzazione strutturale a conferma della loro "riluttanza ad ogni forma di collaborazione" (Fig. 2). Tali difficoltà hanno contribuito a rendere ancor più avvincente lo studio di questi oggetti molecolari che qui ripercorriamo nei suoi momenti più rappresentativi.

Il primo contatto di Chini con i composti carbonilici di platino si registra nel 1965 quando, dopo una lunga meditazione decide di dimettersi da Eni riaffacciandosi al mondo accademico con una posizione di post-dottorato sotto la supervisione di Joseph Chatt (1914-1994) dell'Università di Sussex. Durante il soggiorno in Inghilterra condusse prove vertenti la sintesi e la caratterizzazione di composti carbonilici di platino stabilizzati da fosfine terziarie. Alla fine del medesimo anno tornò in Italia rivestendo il ruolo di professore incaricato in Chimica organometallica presso l'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università di Milano, allora diretto da Lamberto Malatesta (1912-2007). Da qui iniziarono gli studi sui cluster carbonilici supportati da una serie di fruttuose collaborazioni con scienziati di caratura internazionale, quali Vincenzo Albano e Lawrence F. Dahl per gli studi strutturali di diffrazione a raggi X su cristallo singolo e Brian T. Heaton per gli esperimenti NMR. Uno dei primi studi condotti riguarda la messa a punto di una selettiva via di sintesi del $Pt_3(CO)_3L_3$ (L = fosfina trisostituita) investigando sulla reazione di riduzione con metalli alcalini a

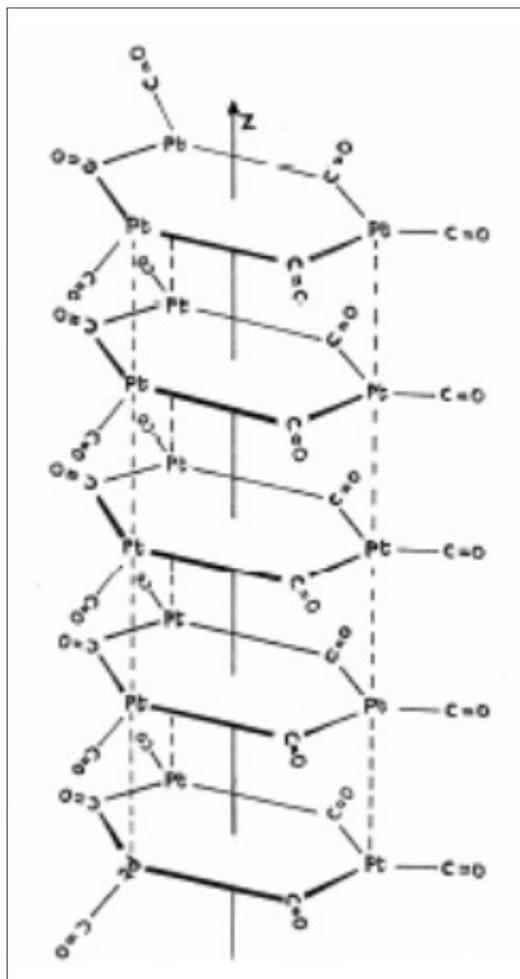


Fig. 3 - Schizzo della struttura del $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$ ipotizzata da P. Chini riportata nella tesi di laurea di G. Longoni. Nella raffigurazione sono stati volontariamente omissi i legami Pt-Pt intra-triangolo per velocizzare i tempi tecnici di raffigurazione [10]

sulla base della loro nuclearità, è atipico in questa chimica ed è facile immaginare come da subito abbia potuto catturare l'attenzione degli addetti ai lavori. Sulla base dei singolari risultati delle analisi elementari unite alle peculiari proprietà chimico-fisiche mostrate dai nuovi composti, Chini intuì che fossero degli oligomeri dianionici derivanti dall'impilamento di unità di $Pt_3(CO)_6$ legate insieme da legami platino-platino inter-triangolo. Già all'interno della tesi di laurea di Longoni [10] vengono sostenute queste ipotesi dove l'autore riporta uno schizzo della loro struttura (Fig. 3).

L'inequivocabile caratterizzazione dei composti poteva essere garantita conducendo esperimenti di diffrazione dei raggi x da cristallo singolo. La necessità di un accesso sistematico al diffrattometro

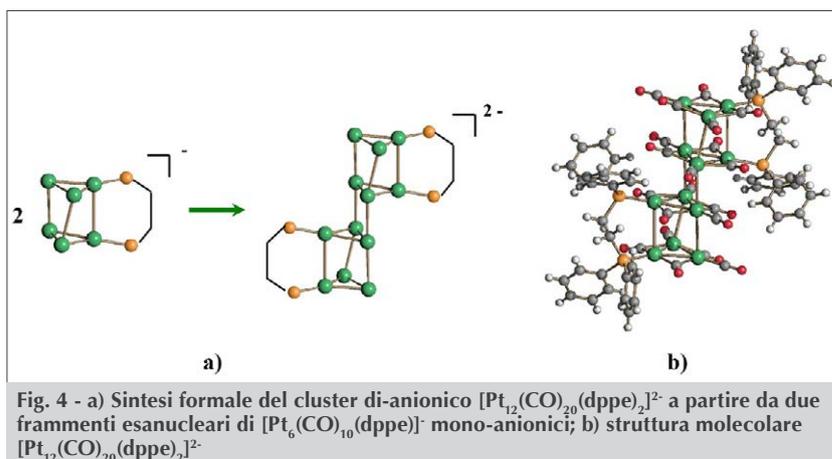
partire dal complesso carbonilico $Pt(CO)Cl_2L$. Tale campo di ricerca fu oggetto di studio della tesi di laurea "Composti carbonilici o fosfino-carbonilici di platino" di Giuliano Longoni. Come spesso accade nella sintesi di nuovi cluster carbonilici [8], gli esperimenti portarono a dei risultati totalmente inaspettati rispetto a quanto precedentemente pianificato. In una recente review Longoni ricorda quei momenti con queste parole [9]: "Avendo nelle mie mani una miscela di platino cloro carbonile, non potei resistere alla tentazione di ridurre anche il $Pt(CO)_2Cl_2$ con litio metallico in tetraidrofurano. Immediatamente la soluzione di reazione divenne intensamente colorata virando da verde a rosso."

Questo esperimento madre costituisce la prima evidenza della sintesi dei cluster $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$ ($n=1-10$); l'anno zero della loro caratterizzazione che, dal punto di vista strutturale, si è "conclusa" solo in tempi recenti. Il viraggio dei colori manifestati da tali composti, modulabili



indusse Longoni a trascorrere un periodo di studio presso il laboratorio di ricerca di Dahl dell'Università del Wisconsin a Madison. Il $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ fu il primo cluster strutturalmente caratterizzato [11]. Il 6 febbraio del 1973 Longoni mediante corrispondenza postale aggiorna Chini riguardo ai recenti sviluppi, confermando la validità delle loro previsioni strutturali: "Il Pt_9 è ormai praticamente completo. Abbiamo infatti tutti gli atomi compresi quelli del catione ed il fattore di accordo R è di circa 8. Noi ci auguriamo ora che con qualche ciclo di minimi quadrati esso scenda ulteriormente fino a valori accettabili... I tre triangoli di platino sono leggermente ma indubbiamente ruotati tra di loro dando alla molecola una forma a spirale."

Lo sfasamento dell'unità di $\text{Pt}_3(\text{CO})_6$ lungo lo pseudo asse di simmetria ternaria venne giustificato come il risultato di un compromesso tra effetti elettronici e sterici che, rispettivamente, favoriscono un impilamento di tipo prismatico e anti-prismatico. La risoluzione strutturale degli altri membri della famiglia fu indubbiamente meno immediata. Gli iniziali insuccessi furono dovuti alla diffrazione scarsa ed in rapido decadimento, pertanto incompatibile con i lunghi tempi di raccolta dei dati cristallografici con i detector di allora. Un'ulteriore aggravante era legata all'elevato assorbimento del platino ed alla scarsa rilevanza della diffrazione derivante dagli atomi leggeri dei carbonili e dei cationi. Era quindi di fondamentale importanza che a questi inevitabili problemi non si andassero ad aggiungere anche quelli legati alla simmetria spaziale del cristallo. L'unico modo per superare tali ostacoli era ed è quello di condurre più prove di cristallizzazione dello stesso composto utilizzando differenti condizioni sperimentali o variando la natura dei contro-cationi nella speranza di agevolare la risoluzione strutturale. Sempre nella medesima lettera Longoni riporta*: "La localizzazione stessa dei soli 30 atomi di platino richiederebbe una spesa folle in minimi quadrati... per queste ragioni eravamo rimasti d'accordo con Joe e Dahl che io avrei tentato di preparare altri cristalli con diversi cationi per vedere se cambiando catione fosse possibile introdurre una qualche simmetria che semplificasse la struttura."



Durante il soggiorno a Madison furono caratterizzati strutturalmente il $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$, il $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ e il $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$, diversamente, nel caso del $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ gli studi condotti furono solo preliminari. L'esperienza all'estero non fu soltanto a fini strutturali; si iniziarono a sondare anche le proprietà elettroniche modulabili sulla base della loro nuclearità. In una nuova lettera di aggiornamento inviata il 26 febbraio dello stesso anno si descrivono questi primi studi condotti in un clima di grande interesse: "L'entusiasmo di Dahl ha raggiunto per me delle dimensioni preoccupanti. Egli pensa che sia opportuno, prima del meeting, misurare i potenziali redox dei vari anioni e vedere se è possibile ottenere i rispettivi mono-anioni... Io non ho molta fiducia perché penso che un mono-anione di tipo $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^-$ si affretti a dimerizzare a $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ o che andare fino a zero equivalga a ricostruire il platino carbonile polimero."

In effetti, i dubbi sollevati da Longoni si dimostrarono essere fondati e costituiscono il cardine delle proprietà chimiche di questi composti. A tal riguardo, la recente caratterizzazione strutturale del cluster $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{20}(\text{dppe})_2]^{2-}$ (Fig. 4) può essere vista come modello dell'interazione dei due frammenti mono-anionici di Pt_6 [12]. Questo dimostra che, sebbene siano passati più di quarant'anni dalla scoperta dei "Chini cluster", la loro chimica è ancora viva ed in grado di fornirci nuove informazioni che permettono una lenta convergenza verso la loro completa conoscenza.

Lo sviluppo tecnologico dei diffrattometri registrato negli anni Novanta, garantito dall'utilizzo del rivelatore bidimensionale, ha giocato un ruolo fondamentale nella caratterizzazione strutturale degli altri membri. In generale, la riduzione dei tempi di

*Nella lettera Longoni fa riferimento alla risoluzione strutturale del $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}][\text{PPh}_4]_2$ che mostra gruppo spaziale $P1$ nella cui cella unitaria sono localizzati due molecole indipendenti di $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$. Infine le due persone menzionate sono rispettivamente Joseph C. Calabrese e chiaramente Lawrence Dahl.

raccolta ha favorito un rinnovato interesse per i cluster carbonilici. La caratterizzazione strutturale del $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ [13] avvenuta circa trent'anni dopo quella del $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$, $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ e $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ ha aperto la strada a quella del $[\text{Pt}_{18}(\text{CO})_{36}]^{2-}$, $[\text{Pt}_{21}(\text{CO})_{42}]^{2-}$ e $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{48}]^{2-}$ [14].

La saga dello studio dei "Chini cluster" rappresenta un'indelebile testimonianza di come il reale progresso della scienza spesso sia frutto di scoperte casuali che in un primo momento sarebbero state difficili o persino impossibili da concepire. Vedendo scorrere i titoli di coda di questa avvincente sfida è facile rendersi conto che buona parte delle difficoltà affrontate sarebbero state agevolmente superate se il progresso tecnologico avesse registrato un cammino più veloce. Oggi infatti, nel caso dei "Chini cluster", una banale analisi ESI-MS è in grado di chiarire in maniera inequivocabile la presenza di tutti i membri della famiglia evidenziandone le relazioni strutturali [9]: "È forse desolante realizzare che 45 anni dopo l'inizio degli studi di questi composti è sufficiente condurre un'analisi ESI-MS di un generico sale di $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ (con $n \geq 6$)... la quale chiarifica la loro chimica nel giro di uno sguardo".

Simili considerazioni sono state riportate da Dahl nella sua ultima review "Sixty-Year Saga (1952-2013) of the Solid-State Structure of Triiron Dodecacarbonyl" incentrata sulla personale sfida riguardo la caratterizzazione strutturale del cluster trinucleare $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [15]. L'articolo costituisce un resoconto che evidenzia l'importanza dello sviluppo tecnologico della diffrazione a raggi X nel campo dei cluster carbonilici. Fatta esclusione per le macromolecole, l'autore sottolinea come sia altamente improbabile immaginare che in futuro la risoluzione strutturale di un composto carbonilico possa protrarsi per tempi così lunghi. Le conclusioni che ne trae sono molto severe sottolineando come nell'ambito della ricerca sia fondamentale disporre di strumentazioni tecnologicamente adeguate e al passo con i tempi [16]: "Le idee non guidano la scienza. Invece, nuovi strumenti e tecniche sono critiche per il processo di sviluppo con cui il progresso viene misurato."

Va comunque ricordato che la scienza è un dialogo tra rigore e intuizione, non il monologo di uno strumento. L'avvincente saga dei "Chini cluster" evidenzia come il felice connubio tra immaginazione e perseveranza sia di fondamentale importanza nella ricerca e da sempre ne costituisce la principale forza motrice.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Femoni *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 1580.
- [2] S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 4125.
- [3] I. Ciabatti, *Rend. Accad. Naz. Sci. XL Mem. Sci. Fis. Natur.*, 2014, 45.
- [4] S. Bhaduri, *Curr. Sci.*, 2000, **78**, 1318.
- [5] P.R. Selvakannan *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 18722.
- [6] C. Brown *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1979, **181**, 233.
- [7] P. Greco *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1177.
- [8] <http://www.scienzairete.it/contenuto/articolo/iacopo-ciabatti/sintesi-di-cluster-carbonilici-solo-reazioni-casuali/giugno-2015>.
- [9] I. Ciabatti *et al.*, *J. Cluster. Sci.*, 2014, **25**, 115.
- [10] G. Longoni, 1967, tesi, Università di Milano.
- [11] J.C. Calabrese *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2614.
- [12] C. Cesari *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 1655.
- [13] C. Femoni *et al.*, *Chem. Commun.*, 2005, **46**, 5769.
- [14] a) C. Femoni *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 1483; b) C. Femoni *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5992; c) C. Femoni *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 2060.
- [15] C.F. Campana *et al.*, *J. Cluster. Sci.*, 2014, **25**, 205.
- [16] A.F. Carley *et al.*, *Surface Science and Catalysis*, Spencer, New York, 2002.

Synthesis and Characterization of "Chini Clusters": Four Decades of Research toward the Understanding of Nanoworld

On the basis of their molecular structures and chemical properties, $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ ($n=1-10$) Chini Clusters have represented a milestone in the chemistry of metal carbonyl compounds.

In this personal account, a particular attention is reserved to the fundamental work of Giuliano Longoni as a tribute to his retirement.



20-22/09 2017

F E R R A R A F I E R E

9.30 a.m. - 6.30 p.m.

REMTECH EXPO

ONLINE REGISTRATION

www.remtechexpo.com | info@remtechexpo.com |    



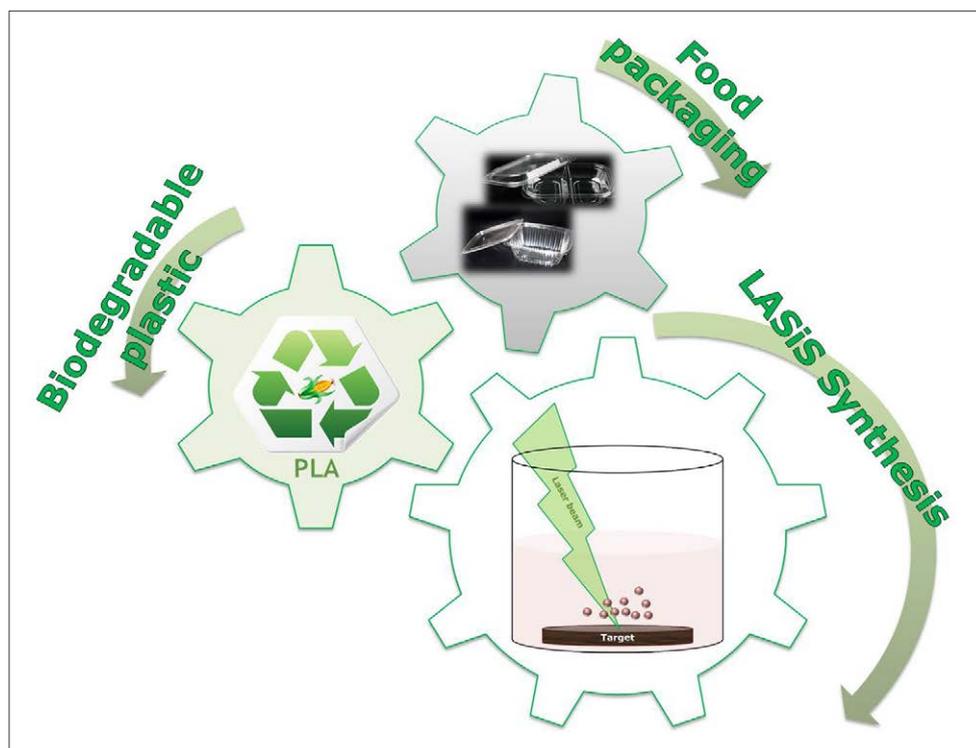


MARIA CHIARA SPORTELLI^{1,2}, ANNALISA VOLPE^{1,3}, ROSARIA ANNA PICCA², ANTONIO ANCONA¹, PIETRO MARIO LUGARÀ^{1,3}, AMALIA CONTE⁴, MATTEO ALESSANDRO DEL NOBILE⁴, NICOLA CIOFFI²
¹ISTITUTO DI FOTONICA E NANOTECNOLOGIE, IFN-CNR, DIPARTIMENTO INTERATENEO DI FISICA "M. MERLIN", UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BARI "A. MORO"
²DIPARTIMENTO DI CHIMICA, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BARI "A. MORO"
³DIPARTIMENTO INTERATENEO DI FISICA "M. MERLIN", UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BARI "ALDO MORO"
⁴DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE, DEGLI ALIMENTI E DELL'AMBIENTE, UNIVERSITÀ DI FOGGIA
ANTONIO.ANCONA@IFN.CNR.IT
NICOLA.CIOFFI@UNIBA.IT

PREPARAZIONE DI NANOANTIMICROBICI ATTRAVERSO LASER ABLATION IN LIQUIDO PER APPLICAZIONE IN IMBALLAGGI ALIMENTARI

L'ablazione laser in liquido consente la preparazione di nanoparticelle antimicrobiche, che possono essere impiegate per la produzione di materiali compositi polimerici utili nel settore dell'imballaggio alimentare, per ridurre la contaminazione microbica.

Il campo del *packaging* alimentare si sta notevolmente evolvendo a causa della necessità sempre crescente di limitare l'utilizzo di imballaggi plastici non biodegradabili; inoltre, lo sviluppo di un commercio alimentare diffuso a livello mondiale ha reso necessario il prolungamento della *shelf-life* degli alimenti, al fine di conservarne al meglio le proprietà organolettiche ed evitare la proliferazione di microrganismi pericolosi. Fondamentale per queste applicazioni è il contributo dato dalle nanotecnologie. Per migliorare la qualità degli imballaggi alimentari plastici, molti





studi hanno dimostrato l'efficacia dei processi di dispersione all'interno del *bulk* polimerico o sulla superficie del polimero, di nanoparticelle (NPs) a base di metalli [1]. Alcune ricerche [2, 3] hanno rivelato come la dispersione nell'imballaggio di NPs caratterizzate da una buona attività antimicrobica, riduca e rallenti il deterioramento degli alimenti. Il rame e l'argento sono tra i metalli maggiormente utilizzati nel campo dei nanoantimicrobici, grazie alla loro limitata tossicità ed alla loro bioattività ad ampio spettro [4]. Per la preparazione di NPs antimicrobiche a base di rame (CuNPs) ed argento (AgNPs) si può impiegare la tecnica dell'ablazione laser in liquido (*laser ablation synthesis in solution* - LASiS). Tale metodologia di sintesi presenta il vantaggio, rispetto ad altri metodi di preparazione, di consentire la produzione di colloidi in condizioni *green*, limitando l'ausilio di agenti chimici potenzialmente pericolosi. Nel 1993, Fojtik e collaboratori dimostrarono per la prima volta che l'ablazione laser di un target solido svolta in solventi acquosi od organici portava alla produzione di nanoparticelle del materiale ablato sotto forma di colloidi, e non come deposizione di film o *cluster* su un substrato [5]. Il numero di materiali che possono essere sottoposti a tale processo di ablazione è estremamente elevato; tra questi: metalli nobili, metalli di transizione, ossidi metallici, semiconduttori e materiali organici [6, 7]. Il metodo LASiS può essere applicato ad una combinazione target-liquido quasi illimitata. Inoltre l'utilizzo di impulsi laser cosiddetti "ultrabrevi", ovvero di durata dell'ordine dei pico/femtosecondi, invece di impulsi laser più lunghi del nanosecondo, consente una più efficiente frammentazione ed una minore alterazione della stechiometria delle nanoparticelle nella loro conversione dal materiale *bulk* [8].

Il processo LASiS al femtosecondo utilizzato in questo lavoro, già ottimizzato per la preparazione di CuNPs in ambiente acquoso e stabilizzate da chitosano (CS) [9], è stato recentemente modificato implementando un sistema in flusso che consenta al mezzo di ablazione di fluire in modo dinamico sul target. Questo apparato consente in primo luogo di migliorare la resa del processo di ablazione, riducendo i fenomeni di schermatura del fascio laser sul target indotti dalla presenza del colloide appena formato. In secondo luogo, esso permette di limitare i processi di frammentazione post-sintesi indotti dal laser sulle NPs presenti in soluzione lun-

go il suo cammino ottico. Infine, i metodi di preparazione di nanocolloid in flusso rappresentano di gran lunga la migliore soluzione per la produzione massiva di materiali che superi la scala di laboratorio per giungere sino a diversi grammi [10]. L'utilizzo di una soluzione quiescente può provocare un forte surriscaldamento locale, con conseguente evaporazione del solvente [11]; tale fenomeno risulta notevolmente abbattuto mediante l'impiego di una cella in flusso. Sulla base di tali presupposti, viene qui proposta una metodologia di sintesi di colloidi mono- e bi-componente a base di Cu, Ag e loro combinazioni; particolare interesse è stato rivolto alla caratterizzazione chimico-morfologica delle NPs prodotte in funzione dei parametri sperimentali. I colloid antibatterici sono stati miscelati ad acido polilattico (PLA), per la preparazione di imballaggi alimentari compositi e multifunzionali. Appartenente alla famiglia dei poliesteri alifatici, il PLA è una tra le più valide alternative agli imballaggi plastici classici ora in uso [12]. L'acido polilattico, biodegradabile e poco costoso, non è tossico e rientra nel concetto di sviluppo sostenibile, essendo i suoi monomeri prodotti a partire dalla frammentazione di risorse rinnovabili [13, 14]. In linea di principio, la preparazione di un materiale composito Cu/AgNPs-PLA consentirebbe la preparazione di imballaggi altamente biodegradabili, ed in grado di esercitare un'azione antimicrobica ad ampio spettro, grazie all'azione sinergica di entrambi i metalli.

Apparato per l'ablazione laser

Il setup strumentale utilizzato per la sintesi dei colloid mono- e bi-componente, sfrutta come sorgente un sistema laser a fibra ottica drogata ad itterbio ad impulsi ultrabrevi prodotto dalla *Active Fiber System GmbH*. Tale sorgente risulta estremamente versatile poiché permette di variare in maniera continua la durata degli impulsi da 650 fs a 20 ps, l'energia degli impulsi fino ad un massimo di 100 μ J, la potenza media fino a 50 W e la frequenza di ripetizione da 50 KHz a 10 MHz. La λ fondamentale è 1030 nm, ma il sistema dispone anche di generatori di seconda e terza armonica.

Il fascio laser uscente attraversa una lamina a quarto d'onda, che converte la polarizzazione lineare del fascio laser uscente dalla sorgente in luce polarizzata circolarmente, consentendo un assorbimento omogeneo del fascio da parte del target. A questo

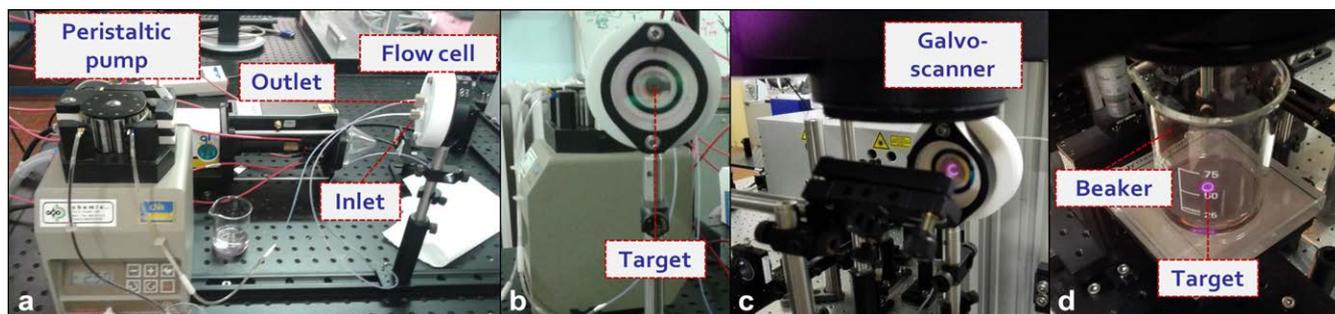


Fig. 1 - Immagini del sistema in flusso utilizzato per la produzione LASiS di Ag/CuNPs (a-c), e dell'apparato utilizzato per la sintesi in soluzione quiescente (d)

punto il fascio viene indirizzato verso uno *shutter* elettromeccanico, che ne permette il bloccaggio e consente di selezionare il tempo di esposizione del target alla radiazione laser. Successivamente il fascio passa attraverso un *beam expander*, composto da due lenti contigue che ne allargano le dimensioni prima di essere convogliato in un *galvo-scanner*, munito di lente telecentrica F-Theta con lunghezza focale di 10 cm. Il *galvo-scanner* consiste di due specchi galvometrici che, ruotando sincronicamente, deviano il fascio facendogli percorrere qualsiasi tragitto, impostato tramite un apposito *software*, sul piano focale della lente F-Theta. Per la sintesi LASiS oggetto di questo lavoro, è stato programmato un set di cerchi concentrici sulla superficie del target, con diametro massimo 7 mm e distanziati di 100 μm , percorsi dal fascio ad una velocità impostata di 300 mm/s. Lo *scanner* e lo *shutter* sono collegati ad un computer che permette di sincronizzare al movimento del fascio l'apertura-chiusura dello *shutter*. La sintesi è stata condotta utilizzando una potenza media del laser di 7 W, una frequenza di ripetizione degli impulsi di 100 KHz ed una durata di impulso pari a 650 fs. Il target è posto all'interno di una cella in flusso (*flow cell*), fissata su un supporto mobile (Fig. 1b-c), che permette di traslare la stessa sia lungo la direzione di propagazione del fascio incidente, che lungo la direzione ad essa perpendicolare. Tali traslazioni consentono la messa a fuoco del fascio di radiazione sul target, necessaria per ottenere la massima resa dal processo. La cella in teflon cilindrica (Fig. 1a-b) è chiusa da una finestra con *coating* antiriflesso a 1030 nm, attraverso la quale il fascio giunge sul target. Quest'ultimo viene posizionato alla base della cella su un apposito supporto dotato di linguetta frenante, per evitare che esso si muova con il fluire della soluzione e per gravità. La soluzione di

sintesi viene immessa nella cella e fatta fluire mediante una pompa peristaltica (*Gilson Minipuls 3*), ad una velocità di flusso pari a 1,5 mL/min (Fig. 1a). Per contro, la sintesi in soluzione quiescente prevede il solo posizionamento del target nel fondo di un becher riempito con la soluzione di interesse (Fig. 1d). Il recipiente è quindi posto su una base mobile (Fig. 1d), che consente l'allineamento e la messa a fuoco del fascio sul target.

Preparazione e caratterizzazione di Cu/AgNPs

Per tutte le sintesi, sono stati utilizzati target ultra-puri di Cu e Ag (99,99%, Goodfellow Ltd.), di diametro pari ad 1 cm e spessore 1 mm. Prima di ogni sintesi, essi sono stati puliti mediante carta abrasiva. Diversi solventi sono stati utilizzati come mezzi di ablazione:

- soluzione acquosa di acido acetico (HAc) 0,1% con CS, alla concentrazione ottimale di 1 g/L [9, 15], in condizioni di flusso;
- acetone.

In quest'ultimo caso è stata preferita in una fase preliminare una condizione quiescente in modo da limitare la contaminazione del colloide da parte delle componenti plastiche del sistema in flusso. I colloidi multi-componente sono stati preparati utilizzando come mezzo di ablazione una soluzione colloidale di CuNPs o AgNPs precedentemente preparata mediante LASiS. Per semplicità di esposizione, verranno da qui in avanti indicati come AgCuNPs quei colloidi bi-componente preparati eseguendo prima l'ablazione di Ag, seguita da quella di Cu nel primo colloide; al contrario saranno nominate CuAgNPs le soluzioni colloidali ablate con ordine inverso dei due target. Le NPs appena preparate sono state caratterizzate morfologicamente mediante microscopia elettronica in trasmissione (TEM) e spettroscopia UV-Vis. Nel primo caso, le sospensioni

colloidali sono state depositate su opportune grigliette porta-campione in rame (Agar scientific, 300 mesh) ed analizzate mediante un microscopio FEI Tecnai Spirit, operante a 120 kV, con filamento LaB_6 . Per la caratterizzazione spettroscopica è stato utilizzato uno spettrofotometro UV-Vis a doppio raggio (Shimadzu UV-1601). In Fig. 2 sono riportate alcune micrografie TEM ottenute sui colloidi bi-componente. I pannelli a-a' fanno riferimento ad AgCuNPs preparate in condizioni dinamiche, ed in soluzione acquosa acida contenente CS 1 g/L. Si osserva la presenza di una popolazione sferoidale piuttosto fine, monodispersa.

La presenza di strutture a diverso contrasto è, almeno in parte, attribuibile alla natura bi-componente del colloide. Le immagini TEM di Fig. 2b-b' mostrano invece che le CuAgNPs preparate nelle medesime condizioni risultano moderatamente polidisperse rispetto al primo caso, ma conservano una forma sferica regolare. Tale evidenza può essere spiegata considerando la presenza di effetti di schermatura del fascio laser durante l'ablazione del secondo metallo (Ag) e le difficoltà di focalizzazione del laser sul target, a causa del colore bruno tipico dei colloidi di Cu. È noto, infatti, che una messa a fuoco non corretta del laser sulla superficie del target può inficiare drasticamente il controllo morfologico delle nanostrutture in produzione [16]. Gli ultimi quattro pannelli (Fig. 2c-c' e 2d-d') di Fig. 2 si riferiscono alle sintesi effettuate in condizioni quiescenti ed in acetone. Si nota subito come l'assenza di uno stabilizzante si traduca in una maggiore aggregazione e polidispersione. Strutture sferoidali di diametro superiore ai 50 nm sono affiancate a NPs più piccole. Tali risultati confermano come l'introdu-

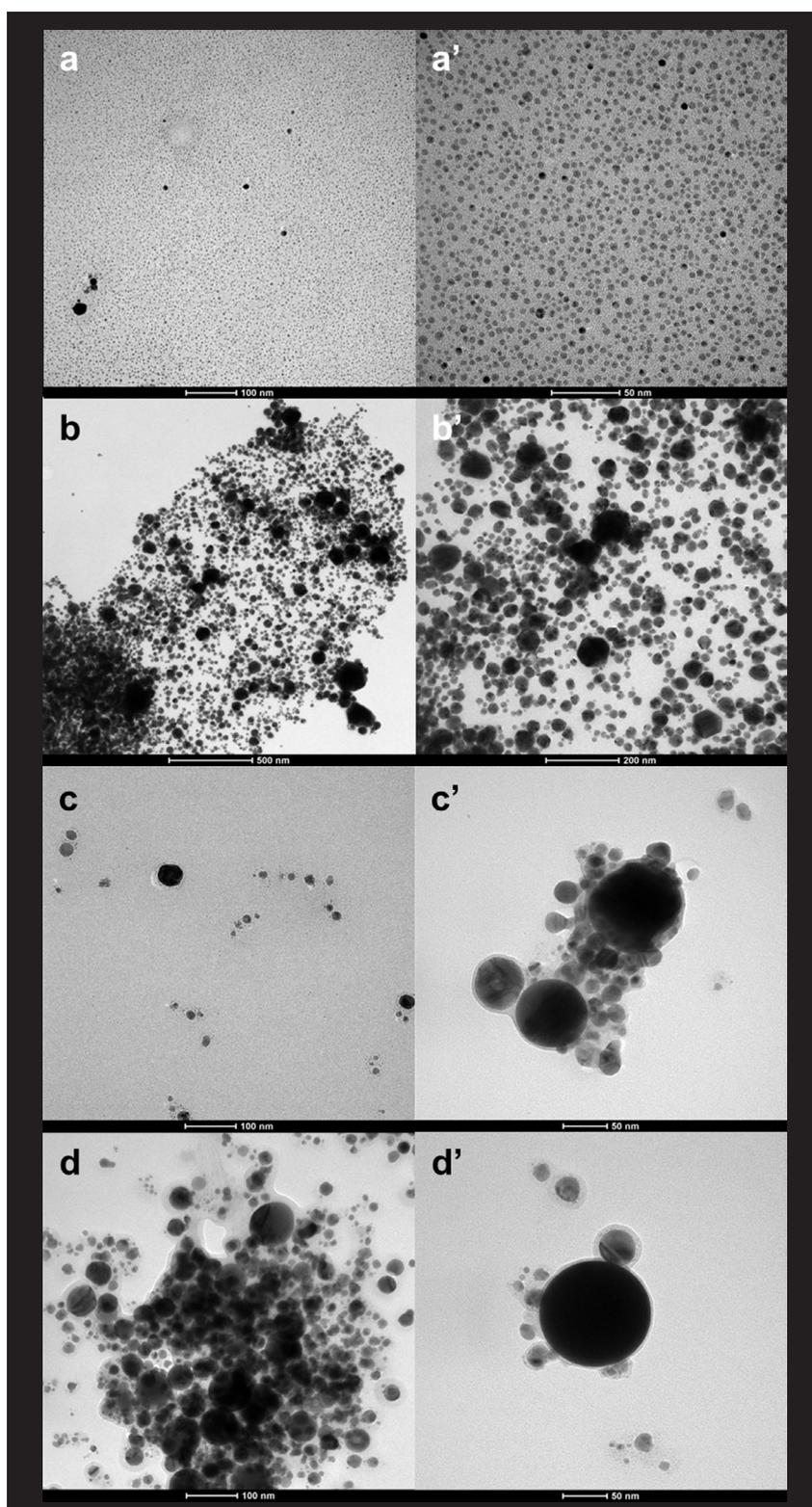


Fig. 2 - Micrografie TEM a diverso ingrandimento dei colloidi preparati mediante LASIS. AgCuNPs, preparate in cella in flusso con CS 1 g/L (a, a'); CuAgNPs, preparate in cella in flusso con CS 1 g/L (b, b'); AgCuNPs, preparate in soluzione quiescente di acetone (c, c'); CuAgNPs, preparate in soluzione quiescente di acetone (d, d')

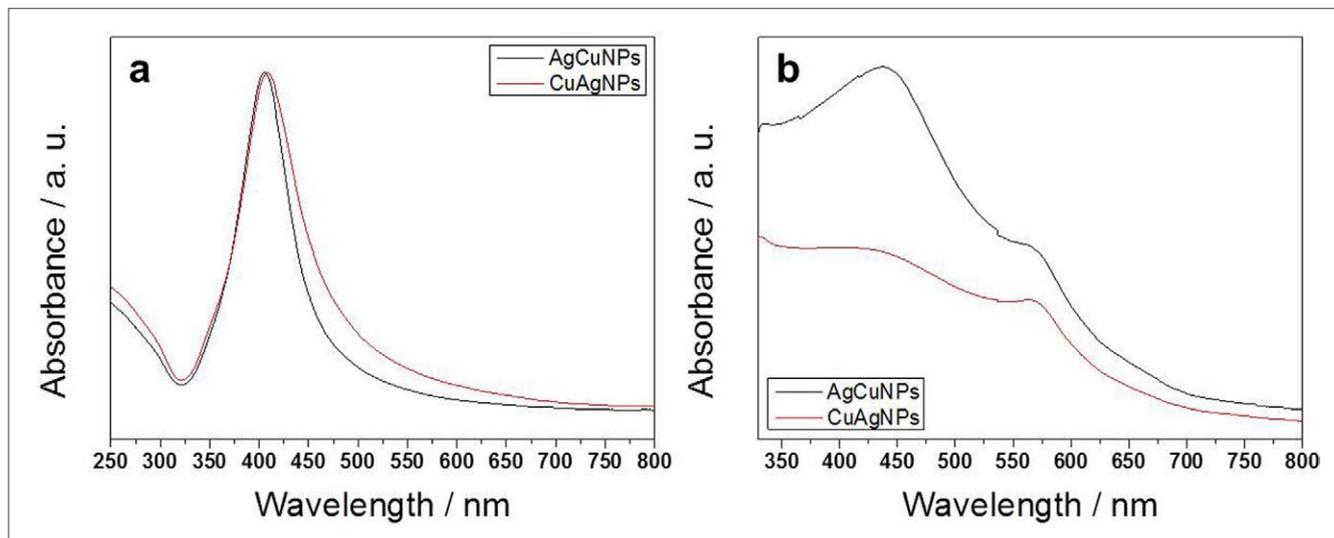


Fig. 3 - Spettri UV-Vis dei colloidi preparati mediante LASiS. AgCuNPs e CuAgNPs preparate in cella in flusso con CS 1 g/L (a); AgCuNPs e CuAgNPs preparate in soluzione quiescente di acetone (b)

zione di un apparato di sintesi in configurazione dinamica consente di migliorare notevolmente la qualità morfologica delle strutture prodotte. La caratterizzazione spettroscopica mediante UV-Vis dei medesimi colloidi è riportata in Fig. 3. Per quanto concerne la sintesi in ambiente acquoso, ed in condizioni di flusso, gli spettri risultano lievemente differenti al variare dell'ordine di ablazione dei metalli (Fig. 3a). È evidente la presenza di una banda di risonanza plasmonica superficiale (SPR) attribuibile ad AgNPs, a circa 410 nm [17]. CuNPs sono invece responsabili di code di picco di minore intensità. Le bande SPR hanno una larghezza a mezza altezza differente; è noto come questa caratteristica del picco sia legata alla dispersione dimensionale delle nanoparticelle [18, 19].

Una banda SPR più ampia per i colloidi CuAgNPs di Fig. 2b-b' è in accordo con l'evidenza di una popolazione maggiormente dispersa dal punto di vista dimensionale. La presenza di rame in tali colloidi acquosi è stata confermata da analisi mediante spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS). A scopo esemplificativo, si riportano in Tab. 1 i dati di composizione atomica superficiale di un colloide CuAgNPs preparato in condizioni di flusso ed in presenza di CS come stabilizzante. Quest'ultimo è responsabile della presenza sul campione di tracce di calcio, tipico contaminante di tale sostanza naturale, e di azoto. Carbonio e ossigeno provengono dalla medesima matrice, oltre che dalla inevitabile contaminazione avventizia. Infine si osserva, come

atteso, la presenza di tracce di entrambi i metalli. In Fig. 3b si riportano gli spettri UV-Vis dei colloidi preparati in acetone, in condizioni statiche. In questo caso risultano apprezzabili due picchi plasmonici, a circa 420 nm e 560 nm, attribuibili rispettivamente ad AgNPs e CuNPs [17, 20]. La forma piuttosto broad di tali bande è ascrivibile alla presenza di popolazioni di NPs fortemente polidisperse.

Conclusioni

In questo lavoro è stata presentata la sintesi mediante ablazione laser in liquido con impulsi ultrabrevi di colloidi bi-componente a base di Cu e Ag, dalle note proprietà antimicrobiche [4]. Tali NPs sono state caratterizzate morfologicamente e spettroscopicamente, al fine di ricercare le condizioni di produzione dei colloidi più vantaggiose sia in termini di controllo morfologico che di resa e pulizia del

Elemento	% Atomica
C	58,0±0,5
N	2,5±0,5
Ca	0,6±0,5
Ag	0,3±0,2
O	38,0±0,5
Cu	0,6±0,2

Tab. 1 - Composizione elementare di superficie dei campioni preparate in cella in flusso con CS 1 g/L. L'errore è stato espresso come il valore massimo associato ad una singola quantificazione (0,2% per rame e argento, 0,5% di altri elementi)



processo LASiS. L'impiego di un sistema controllato per il transito del mezzo di ablazione comporta un migliore controllo chimico-morfologico sulle nanostrutture prodotte: è attualmente in corso la messa a punto di un set-up sperimentale in flusso di paragonabile riproducibilità per la preparazione di Ag/CuNPs in ambiente organico. La scelta di tale tipo di solvente è resa pressoché obbligatoria dalla necessità di disperdere tali colloidali in soluzioni polimeriche per lo sviluppo di imballaggi alimentari plastici biodegradabili e bioattivi. Alcuni esperimenti preliminari condotti su film compositi CuNPs-PLA hanno mostrato come questi ultimi siano in grado di fornire un rilascio controllato e duraturo di ioni antibatterici (Cu^{2+}) in concentrazioni non pericolose per l'essere umano e tali da garantire il controllo della proliferazione batterica. Tali test sono stati condotti sia in vitro, su specifici microrganismi di deterioramento alimentare, che in vivo, mediante rilascio degli ioni attivi nel liquido di governo di fiordilatte confezionato in vaschetta [3]. Alcuni esperimenti preliminari condotti su film compositi Ag/CuNPs-PLA hanno mostrato come questi ultimi siano in grado di fornire un rilascio controllato e duraturo di ioni antibatterici (Ag^+ e Cu^{2+}) in soluzione fisiologica, in concentrazioni non pericolose per l'essere umano. Questi risultati lasciano intuire che si possano mettere a punto nuovi imballaggi, contenenti Ag/CuNPs, che potranno ridurre la contaminazione microbica superficiale degli alimenti, ritardandone il deterioramento, estendendone la shelf-life e preservandone le caratteristiche organolettiche. Inoltre, l'utilizzo di un polimero disperdente economico e biodegradabile quale il PLA, e di NPs sintetizzate in assenza di sostanze tossiche rende tali imballaggi eco-friendly.

Ringraziamenti

Si ringrazia la Fondazione Cassa di Risparmio di Puglia per il finanziamento del progetto "Preparazione di nanoantimicrobici attraverso Laser Ablation in liquido per applicazione in imballaggi alimentari".

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.-Y. Huang, X. Li, W. Zhou, *Trends in Food Science & Technology*, 2015, **45**, 187.
- [2] M.C. Sportelli, R.A. Picca, N. Cioffi, in *Novel Antimicrobial Agents and Strategies*, D.A. Phoenix et al. (Eds.), Wiley-VCH Verlag

- GmbH & Co. KGaA, 2014, pp. 181-218.
- [3] A. Conte et al., *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2013, **19**, 158.
- [4] M.C. Sportelli, R.A. Picca, N. Cioffi, *Trends Anal. Chem.*, 2016, **84** (part A), 131.
- [5] A. Fojtik, A. Henglein, *Berichte der Bunsengesellschaft fur Physikalische Chemie*, 1993, **97**, 252.
- [6] G. Yang, *Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials*, Taylor & Francis (CRC Press), Stanford, 2012.
- [7] V. Amendola, M. Meneghetti, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, **11**, 3805.
- [8] J. Koch et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 267.
- [9] A. Ancona et al., *Mat. Lett.*, 2014, **136**, 397.
- [10] R. Streubel et al., *Optics Letters*, 2016, **41**, 1486.
- [11] S. Barcikowski et al., *Applied Physics Letters*, 2007, **91**, 83113.
- [12] N. Peelman et al., *Trends in Food Science & Technology*, 2013, **32**, 128.
- [13] H. Tsuji, in *Bio-Based Plastics*, S. Kabasci (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., 2013, pp. 171-239.
- [14] R.E. Drumright et al., *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1841.0
- [15] M.C. Sportelli et al., *Symposium RR - Solution Syntheses of Inorganic Functional/Multifunctional Materials*, 2015, 1804.
- [16] J.-P. Sylvestre et al., *Appl. Phys. A*, 2005, **80**, 753.
- [17] V. Amendola et al., *Plasmonics*, 2010, **5**, 85.
- [18] W. Haiss et al., *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 4215.
- [19] J.A. Creighton, D.G. Eadon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 3881.
- [20] M. Usman et al., *Molecules*, 2012, **17**, 14928.

Laser Ablation Synthesis in Solution of Nanoantimicrobials for Food Packaging Applications

Antimicrobial nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids can be used for the production of composite materials for bioactive food packaging, reducing microbial contamination.



ROBERTO LAURI^A, BARBARA GROSPIETRO^B, ALBERTO COVA^B, DANIELE SALVATORE ACCARDI^C, BIANCAMARIA PIETRANGELI^A
^AINAIL RICERCA, DIPARTIMENTO DI INNOVAZIONI TECNOLOGICHE, ROMA
^BITALIAN BIO PRODUCTS, MOSSI-GHISOLFI GROUP, CRESCENTINO (VC)
^CDIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, MATERIALI, AMBIENTE, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA"
R.LAURI@INAIL.IT

FIRE PROTECTION OF BIOETHANOL STORAGE TANKS: THE PRACTICAL EXPERIENCE OF AN ITALIAN BIOREFINERY

In many countries the ethanol use is significantly increased in order to replace fossil fuels with renewable fuels. This trend has introduced problems, which are referred to fight of ethanol fires. In fact the thermal radiation from an ethanol fire can be significantly higher than that of a gasoline fire. Bioethanol can be also produced by renewable sources in industrial plants, which are called "biorefineries". The paper is focused on the practical experience of an Italian biorefinery and describes the firefighting systems, which have been applied to the ethanol storage area in order to guarantee that an unexpected fire can be controlled and extinguished in short times and limit the fire effects on human health.



Bioethanol storage tanks

In these last years ethanol use is significantly increased both in Europe and in USA. It can be used in vehicles or small engines, which are fed by con-

ventional fuels, and is utilized as a fuel extender and octane improver with blends, that usually are 10% ethanol and 90% unleaded gasoline. Ethanol is sold in two main forms: E10 and E85. However E85 can be only used in "flex-vehicles", which are designed and manufactured to use E85 [1]. As there is the real possibility that ethanol continues to be one of the main alternatives to fossil fuels in the transports field, the volumes of produced and stored ethanol will undergo an increase in coming years. Therefore the firefighting of ethanol storage tanks is a problem of international character. Nowadays there is a significant lack of knowledge and practical experience

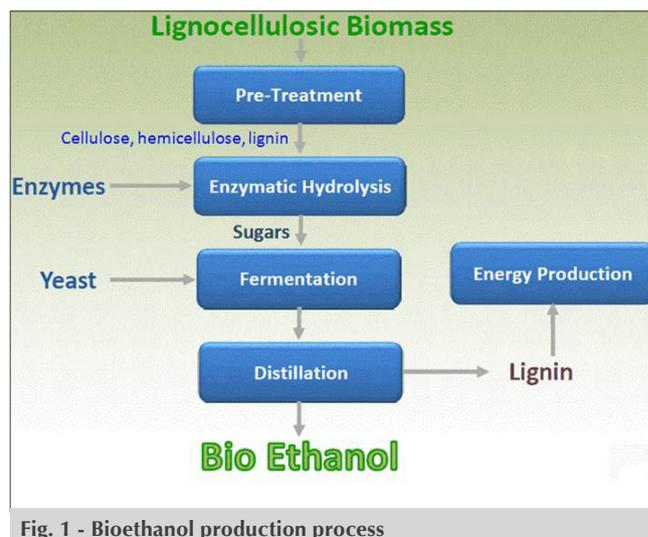


in the field of bioethanol tanks fires in particular in Europe, though various researches are developing in some countries. Experience in fires, which have involved ethanol or other water miscible fuels, is very limited and the few tanks fires, that have occurred, have resulted in burn out rather than extinguishment. A very important issue is that the burning behavior of a large scale ethanol fire may be significantly different from that of a petroleum fire [2]. Previous tests with similar fuels indicate that the heat flux from an ethanol fire can be significantly higher than that of a gasoline fire [3]. This increases the risks for fire escalation and therefore efficient firefighting systems are required. The reason for this difference is that as the scale increases, gasoline fires increasingly generate larger amounts of smoke, which tends to block the visible parts of the flames, thereby reducing the heat flux. An acetone/ethanol fire is almost free from smoke and therefore the heat flux is not dissipated by smoke. This implies that the heat flux from an ethanol fire will exceed that of a gasoline fire with the difference, that grows as the scale increases. This biofuel can be also generated by renewable sources in industrial plants, which are called "biorefineries". The paper has been focused on the practical experience of an Italian biorefinery and describes the firefighting systems, which have been applied to the ethanol storage area in order to guarantee that an unexpected fire can be controlled and extinguished in short times and limit the fire effects on human health. The goal of this paper is to illustrate a practical experience, which can provide an useful example in order to improve the firefighting of ethanol storage tanks and ensure their safer operation.

Biorefinery: description of the bioethanol production process

The examined biorefinery is located at Crescentino (VC, Italy) and produces about 40,000 t/y of ethanol. Bioethanol production process (Fig. 1) is based on a technology, which has been designed to utilize non-eatable biomasses such as residues from food industry (arundo donax, sugar-cane bagasse, wheat straw, etc.), wastes from agriculture and energetic cultivations. This process is based on five phases:

- 1) pre-treatment of lignocellulosic biomasses;
- 2) enzymatic hydrolysis;
- 3) fermentation;
- 4) distillation;
- 5) energy production.



This technology encompasses a first innovative pre-treatment step [4], which is necessary to separate the three basic polymeric components of the biomass: lignin, cellulose and hemicellulose. This phase is followed by a process aimed at reducing the viscosity; it prepares the substrate for the subsequent simultaneous saccharification of cellulose and hemicellulose and the co-fermentation of simple sugars (C5 and C6), so obtained, into ethanol. The saccharification of the complex sugars to monomeric fermentable sugars occurs by enzymatic hydrolysis and is performed by a biocatalyst (enzymes cocktail). This process is acid, alkali-free and has minimal by-products. In order to achieve a high separation efficiency, chemical additives are not required and steam and water are used during the pre-treatment step.

Bioethanol storage

The biofuel is stored in outdoor fixed roof tanks, having an internal floating roof. The industrial settlement has three daily tanks ($V_{\text{daily tank}}=193 \text{ m}^3$), two weekly tanks ($V_{\text{weekly tank}}=1450 \text{ m}^3$) and one denaturant tank ($V_{\text{denaturant tank}}=300 \text{ m}^3$ and its diameter is 7 m), which is located in the basin, including the daily tanks. The bioethanol, which must carry out the quality tests, is stored in the daily tanks, while the biofuel, that has passed the tests, is stored in the weekly tanks. The daily and weekly tanks are included in two different basins, which respectively have an area of 896 m^2 and 1248 m^2 . Diameter of the daily tank measures 6 m and its height is equal to eight meters. The weekly tank has the following dimensions:

- diameter = 12 m;
- height = 14 m.

Ethanol storage area: firefighting strategy

The firefighting strategy [5] is used to mitigate the outcomes of industrial fires and preserve the mankind health. In the biorefinery this strategy has defined:

- 1) suppressant agent (this choice mainly depends on the chemical properties of the fuel);
- 2) fire detection systems;
- 3) firefighting systems;
- 4) design criteria of firefighting systems: minimum nozzles number, operating pressures, minimum application rates, minimum application duration, monitors number, monitors jets, etc.;
- 5) foam inventory;
- 6) technical solutions aimed at ensuring the supply of suppressant agent in case of pumps failure;
- 7) passive fire protection methods (safety distances for ethanol storage tanks).

In the following paragraphs the previous points are illustrated and the attention has been focused on the ethanol storage area. In particular firefighting systems have been chosen to decrease the insurgence of domino effects and mitigate the consequences of a pool fire, which could be generated by an accidental release of biofuel in the containment basins. In order to ensure these two goals the following safety devices have been installed in the biorefinery:

- 1) low-expansion systems and sprinklers (storage tanks protection);
- 2) foam monitors (basins protection);
- 3) hydrants.

The choice of the suppressant agent

An alcohol-resistant aqueous film forming foam (AR-AFFF) has been chosen as suppressant agent, because ethanol generates class B fires and belongs to the category of the water miscible fuels. Fires in flammable liquids [6], that readily mix with water, are more difficult to extinguish than hydrocarbon fires. In fact polar solvents and alcohol liquids destroy any foam blanket [7], which is generated using standard AFFF or film forming fluoroprotein foam concentrates (FFFP). Water in the generated foam blanket mixes with alcohol, causing the foam blanket to collapse and disappear until the fuel surface is completely exposed to the air. In the last years many series of fire tests were conducted in the USA in order to provide useful recommendations to the fire brigades about foams, which were able to ensure a rapid and efficient extinguishment of

ethanol fires [8]. Tests data, both in large scale and in small scale, showed that the use of high quality alcohol-resistant foam is a crucial factor to obtain successful extinguishment of water miscible fuels (ethanol) [9]. AR-AFFF was developed to overcome this problem. Using AFFF concentrate as a base material, a high molecular weight polymer is added during the manufacturing process. When AR-AFFF is used on a polar solvent fuel fire, the polar solvent fuel tries to absorb water from the foam blanket. A polymer precipitates out, forming a physical barrier between the fuel surface and foam blanket. This barrier protects the foam blanket from destruction by the ethanol. It follows that AR-AFFF meets the stringent requirements of ethanol storage tanks fires. In fact AR-AFFF improves the burnback resistance, allows a fast extinguishment of ethanol fires and has a lower viscosity than conventional AFFF. This typology of foam increases water retention in the foam and resistance to fuel reignition. In this case both hydrocarbon and fluorocarbon surfactants are used in AR-AFFF formulation: the hydrocarbon surfactants produce a low energy of the interface, which is in contact with the fuel, while the fluorocarbon surfactants minimize the energy of the upper surface of the film [10]. These elements influence the film formation and improve the fire control. In this application a 3% AR-AFFF concentrate has been used as suppressant agent.

Ethanol storage area: fire detection systems

The fast fire extinguishment also depends on its quick detection. In order to fulfil this requirement a heat detector cable is located on every ring, which surrounds the ethanol tank. It can be defined as a continuous heat detector and detects heat anywhere along its length. In this way the control of abnormal temperature increases is guaranteed. Every tank is equipped with two heat detector cables, whereas every basin is equipped with one heat detector cable, that is located along the entire perimeter. The cable is composed by two copper wires, which are individually insulated with a heat sensitive polymer. At the rated temperature the polymer insulation melts, permitting the conductors to short-circuit and therefore an alarm signal is generated and transmitted to the control room in order to activate the firefighting systems. Two temperature alarm levels are available: 68 °C and 105 °C. Detector response time is very short (10 seconds for direct flame), because the cable is laid very close



Fig. 2 - Fixed surface system and sprinklers

to the potential fire source and therefore there is not any strict dependence from air convection and temperature variations. These detectors are characterized by easy installation and maintenance, fast substitution of the short-circuited cable, minimum false alarms and simple integration with fire extinguishment systems.

Protection of ethanol storage tanks: low-expansion systems and sprinklers

In the event of a fire in a flammable liquid storage tank, it is vital to suppress the fire in shortest times in order to protect the tank structure as well as workers health. The NFPA 11 has been used to determine design parameters of low-expansion systems and foam monitors. Both daily and weekly tanks are equipped with fixed surface systems (Fig. 2), which apply foam to the fuel surface to create a blanket and suppress the vapors. Minimum foam application rates (Q_{foam}) have been calculated by the following equation in accordance with the mentioned standard [11]:

$$Q_{\text{foam}} = (D^2/4)\pi \cdot 4.1 \quad (1)$$

where:

- Q_{foam} is expressed in liters per minute (l/min.);
- D is the tank diameter (m);
- 4.1 is the minimum application rate per square meter (l/min. \times m²) in accordance with NFPA 11.

The calculated rates are:

$$Q_{\text{foam}} \text{ (daily tank)} = (36/4) \cdot 3.14 \cdot 4.1 \approx 116 \text{ l/min.}$$

$$Q_{\text{foam}} \text{ (weekly tank)} = (144/4) \cdot 3.14 \cdot 4.1 \approx 464 \text{ l/min.}$$

$$Q_{\text{foam}} \text{ (denaturant tank)} = (49/4) \cdot 3.14 \cdot 4.1 \approx 158 \text{ l/min.}$$

Considering these calculated values, a low expansion system has been chosen to protect the ethanol storage tanks. In accordance with NFPA 11, daily and weekly tanks and denaturant tank are equipped with one foam nozzle (their diameters are lower than 24 meters) and sprinklers, which are mounted on two rings, surrounding every tank; in the daily tanks and denaturant tank the nozzle is able to inject up to 400 l/min. at 7 bar (operating pressure), while in the weekly tanks the foam nozzle is able to inject up to 800 l/min. at 5 bar (operating pressure). These flowrates have been increased to make easy and fast the fire extinguishment and improve the safety level of the storage area. The minimum discharge time of fixed foam nozzles, which are used for the ethanol tanks, is equal to 55 min., because ethanol flash-point is below 38 °C. The foam nozzles are made of brass and have a upper chamber in which the speed of the liquid, that flows from the nozzle, aspirates air through two slits in the upper part and this ensures a good spreading of the foam on the surface, which must be protected. The foam nozzles and sprinklers are installed to prevent domino effects, that can often make the fire outcomes worse. The daily tanks are equipped with twenty-two sprinklers (eleven elements for every ring), while the weekly tanks are equipped with fifty sprinklers (twenty-five elements for every ring). The sprinklers are equally spaced around the tanks circumferences. The daily tanks sprinklers are able to inject 35 l/min. at operating pressures, which range between 7.6 and 9.1 bar, while the weekly tanks sprinklers are able to inject 48 l/min. at pressures, that range from 5.2 to 9.6 bar. This depends on the sprinkler position.

Fixed surface systems: foam inventories

An adequate foam inventory is fundamental to face large fires of ethanol tanks. In the biorefinery the minimum foam inventory (MFI) has been calculated in accordance with NFPA 11. The following equa-



Fig. 3 - Fixed foam monitors

tion has been used to achieve this aim:

$$MFI = \text{tank area} \cdot AR \cdot FC \cdot AD \quad (2)$$

where:

- AR (application rate) = 0.16 gpm/ft² (ethanol);
- FC (foam concentrate) = 3% (AR-AFFF);
- AD (application duration) = 55 min.

The minimum foam inventory is expressed in gallons and subsequently converted in liters. For the examined plant the required MFI are reported:

$$MFI \text{ (Daily tanks)} = 3 \cdot 9.84^2 \cdot 3.14 \cdot 0.16 \cdot 0.03 \cdot 55 \cdot 2 = 1825 \text{ l (482 gal)}$$

$$MFI \text{ (Weekly tanks)} = 2 \cdot 19.7^2 \cdot 3.14 \cdot 0.16 \cdot 0.03 \cdot 55 \cdot 2 = 4872 \text{ l (1287 gal)}$$

$$MFI \text{ (Denaturant tank)} = 11.5^2 \cdot 3.14 \cdot 0.16 \cdot 0.03 \cdot 55 \cdot 2 = 833 \text{ l (220 gal)}$$

Every minimum foam inventory has been doubled to add a considerable reserve in case of emergency. Considering this choice, the overall foam inventory is equal to 7530 liters.

Protection of ethanol storage area: fixed monitors

In the biorefinery foam monitors (Fig. 3) are installed to protect the containment basins. They allow to protect pumps, meters, vehicles and equipment, which are associated with the loading and unloading operations, in the event of a pool fire. Foam monitors are characterized by high jets, which are used to deliver large quantities of foam to the affected area in

Type of foam discharge outlet	Minimum application rate (l/min. m ²)	Minimum discharge time (min.)
Monitor	6.5	30

Tab. 1 - Minimum application rate and discharge time for monitors on diked area involving flammable liquids

a shortest time and from a safe distance. Some monitors, that protect the ethanol storage area, are able to inject, in case of a fire, the suppressant agent (AR-AFFF) in the basin, which includes biofuel transfer pumps. These devices can be used to suppress fires in a wide variety of special hazard and high risk applications (refineries, chemical plants, fuels storage, etc.). A heat detector cable is located on the perimetric piping of every basin in order to detect possible fires. Monitor size has been chosen on the ground of design specifications (capacity and jet) and functionality. Monitors application rate is based on the "total area", which is calculated by the difference between basin surface and area of the included tanks. The design criteria for diked areas (basins), which involve flammable or combustible liquids (ethanol), requiring alcohol-resistant foams are reported in Tab. 1.

The minimum required rates for the monitors are shown in Tab. 2. Every side of the basins is equipped with two foam monitors (eight monitors are installed in every basin). In order to satisfy the required rates, the monitor flowrate covers a range from 700 l/min. to 1300 l/min.

Monitors performances in terms of capacity and jet are reported in Fig. 4. Their operating pressure ranges from 5 bar to 10 bar and this choice depends on the monitor position. Both manual operation and remote control operation are available for the monitors in order to ensure their unfailing intervention. Monitors are manufactured from corrosion resistant bronze and perfectly suited to harsh environmen-

	Daily storage	Weekly storage
Basin area (m ²)	896	1248
Tanks number	4	2
Tanks diameter (m)-Ethanol storage	6	12
Tank diameter (m)-Denaturant storage	7	-
Tanks area (m ²)	123.24	226
Total area (m ²)	772.76	1022
Minimum required rate (l/min.)	5023	6643

Tab. 2 - Monitors: minimum required rates

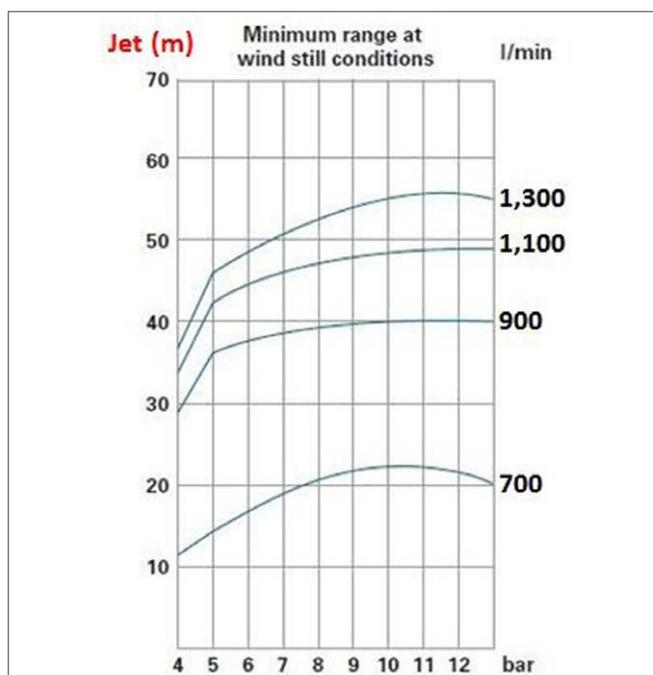


Fig. 4 - Monitor performances

tal applications. Foam monitors have grease fittings on the rotation joints to provide easy lubrication and maintenance. The joints are fitted by stainless steel ball bearings. Their horizontal rotation is 360°, while the vertical rotation is about 160°.

Hydrants

The hydrants have been dimensioned in accordance with Italian Legislation (Ministerial Decree 18/05/95). The ethanol depot is outdoor and its capacity is higher than 3000 m³ (the overall volume is equal to 3779 m³). These aspects have determined the choice of UNI 70 hydrants, which are able to deliver at least 400 l/min. at 3 bar. The biorefinery is equipped with 74 hydrants.

The pumping station

The pumping station (Fig. 5) has been designed to ensure the required water flow for the protection of the biorefinery. The station is composed by:

- one storage tank (its operating volume is equal to 500 m³);
- two cabins, which supply hydrants, foam monitors, sprinklers and low-expansion systems;
- a jockey pump and a controller;
- an electric pump with pump controller and remote alarm panel;



Fig. 5 - The pumping station (water storage and cabins)

- a diesel pump with pump controller and remote alarm panel.

Every cabin includes the three mentioned pumps, which have different operation ranges (their operating pressures are shown in Tab. 3). During the normal operation the jockey pump only works, while the other pumps are in stand-by. This choice allows to guarantee the supply of monitors, low-expansion systems and hydrants in case of pumps failure.

Passive fire protection: the safety distances for the ethanol depot

The combined action of the active (low-expansion systems, sprinklers, monitors, etc.) fire protection and passive fire protection systems allows to mitigate the consequences of industrial fires. In this case the safety distances of the bioethanol depot have been established in accordance with Ministerial Decree 18/05/95 and they are:

- the protection distance (>5 meters); it indicates the minimum distance between the bioethanol depot and the boundary, which delimitates the biofuel storage area;

Pumps	Fixed firefighting systems	Hydrants
jockey pump	7 < p ≤ 10 (bar)	5 < p ≤ 6 (bar)
electric pump	5 < p ≤ 7 (bar)	4 < p ≤ 5 (bar)
diesel pump	p ≤ 5 (bar)	p ≤ 4 (bar)

Tab. 3 - Operating pressures (pumps)

- the internal safety distance (>7 meters); it represents the minimum distance between the depot and the biorefinery components (ethanol transfer pumps, transformer rooms, loading areas of the tank trucks, etc.), which are considered dangerous in consequence of the included fluids and their operating conditions;
- the external safety distance (>15 meters); it indicates the minimum distance between the depot and the nearest building sited outside the biorefinery boundary;
- the distance between adjacent tanks (>0.5 D_{max}); D_{max} indicates the biggest diameter between two adjacent tanks.

Conclusions

In many countries the ethanol use is significantly increased in order to replace fossil fuels with renewable fuels. This trend has introduced problems, which are referred to fight of ethanol fires. In fact the heat flux from an ethanol fire can be significantly higher than that of a gasoline fire. This increases the risks for fire escalation. The reason for this difference is that as the scale increases, gasoline fires generate larger amounts of smoke, which tends to block the visible parts of the flames, thereby reducing the heat flux. On the contrary an ethanol fire is almost free from smoke and therefore the heat flux is not dissipated by smoke. The choice of AR-AFFF (the suppressant agent) is the first step to enhance ethanol tanks fire protection. In fact foam stabilizers are the crucial ingredient of AR-AFFF in the fight against ethanol fires, because they provide the protective membrane, which ensures the alcohol does not destroy the foam. This action allows a fast knock down of the fire. Another very important consideration is that foam application rate must be increased as regards petroleum (water immiscible) products and the direct consequence is a larger foam inventory than liquid hydrocarbons storage. The existing Standards such as NFPA 11 are useful tools to start a valid pathway towards a safer storage of ethanol, but a growing safety level can be only reached by a better knowledge and experience of ethanol fires. The installation of fixed surface systems, sprinklers (tanks protection) and foam monitors (basins protection) notably decreases the probability that domino effects can occur. This aspect is crucial in the industrial safety, because domino effects often increase the outcomes of accidents in the process industry.

Acknowledgements

The Authors thank Mossi-Ghisolfi Group for its kind collaboration.

REFERENCES

- [1] API, "Alcohols: a Technical Assessment of their Application as Motor Fuels", Publication No. 4261, July 1976.
- [2] M. Munoz *et al.*, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **144**, 725.
- [3] Medtherm models 64-10SB-18, 64-20SB-18 for laboratory scale tests, and models 64-5-18, 64-2-18 for large scale tests.
- [4] D.S. Accardi *et al.*, *Chemical Engineering Transactions*, 2015, **43**, 2167.
- [5] SFPE, "Handbook of Fire Protection Engineering", 4th edition, 2008.
- [6] D.S. Burgess *et al.*, *Fire Res. Abstr. Rev.*, 1961, **3**, 177.
- [7] C.H. Shelley, *Fire Engineering*, 2008, 63.
- [8] H. Koseki, *Fire Technology*, 1989, **25**, 241.
- [9] T. Steinhaus *et al.*, *Thermal Science*, 2007, **11**, 101.
- [10] H. Persson, "Fundamental equipment for foam firefighting - Experimental results and recommendations as a basis for design and performance", SP-Rapport, 1990, 36.
- [11] National Fire Protection Association, "NFPA 11: Standard for low, medium and high expansion foam", 2010, Quincy (Ma).

Sistemi antincendio nello stoccaggio di bioetanolo: l'esperienza di una bioraffineria italiana

In molti Paesi è cresciuto significativamente l'utilizzo dell'etanolo al fine di sostituire i combustibili fossili con quelli rinnovabili. Questa tendenza ha introdotto problemi riconducibili all'estinzione di incendi di etanolo. Infatti la radiazione termica generata da un incendio di etanolo può essere decisamente più grande di quella derivante dalla benzina. Il bioetanolo può essere anche prodotto a partire da biomasse in impianti, che prendono il nome di bioraffinerie. L'articolo è focalizzato sull'esperienza pratica di una bioraffineria italiana e descrive i sistemi antincendio, che sono stati applicati all'area di stoccaggio del bioetanolo al fine di garantire che un improvviso incendio possa essere controllato ed estinto in tempi brevi e di limitare i suoi effetti sulla salute delle persone.



Società Chimica Italiana

La *Società Chimica Italiana*, fondata nel 1909 ed eretta in Ente Morale con R.D. n. 480/1926, è un'associazione scientifica che annovera quasi quattromila iscritti. I Soci svolgono la loro attività nelle università e negli enti di ricerca, nelle scuole, nelle industrie, nei laboratori pubblici e privati di ricerca e controllo, nella libera professione. Essi sono uniti, oltre che dall'interesse per la scienza chimica, dalla volontà di contribuire alla crescita culturale ed economica della comunità nazionale, al miglioramento della qualità della vita dell'uomo e alla tutela dell'ambiente.

La *Società Chimica Italiana* ha lo scopo di promuovere lo studio ed il progresso della Chimica e delle sue applicazioni. Per raggiungere questi scopi, e con esclusione del fine di lucro, la *Società Chimica Italiana* promuove, anche mediante i suoi Organi Periferici (Sezioni, Divisioni, Gruppi Interdivisionali), pubblicazioni, studi, indagini, manifestazioni.

Le Sezioni perseguono a livello regionale gli scopi della Società. Le Divisioni riuniscono Soci che seguono un comune indirizzo scientifico e di ricerca. I Gruppi Interdivisionali raggruppano i Soci interessati a specifiche tematiche interdisciplinari.

La Società organizza numerosi convegni, corsi, scuole e seminari sia a livello nazionale che internazionale. Per divulgare i principi della scienza chimica nella scuola secondaria superiore organizza annualmente i *Giochi della Chimica*, una competizione che consente ai giovani di mettere alla prova le proprie conoscenze in questo campo e che seleziona la squadra nazionale per le *Olimpiadi Internazionali della Chimica*.

Rilevante è l'attività editoriale con la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale. Organo ufficiale della Società è la rivista *La Chimica e l'Industria*.

Nuova iscrizione

Per la prima iscrizione il Candidato Socio deve essere presentato, come da Regolamento, da due Soci che a loro volta devono essere in regola con l'iscrizione. I Soci Junior (nati nel 1987 o successivi) laureati con 110/110 e lode (Laurea magistrale e Magistrale a ciclo unico) hanno diritto all'iscrizione gratuita e possono aderire - senza quota addizionale - a due Gruppi Interdivisionali.

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)

Tel +39 06 8549691/8553968

Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Maria Carla Ricci

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Sig.ra Paola Cerrini

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

E-mail: simone.fanfoni@soc.chim.it

Congressi Sig.ra Manuela Mostacci

E-mail: ufficiocongressi@soc.chim.it

Supporto Utenti

Tutte le segnalazioni relative a malfunzionamenti del sito vanno indirizzate a webmaster@soc.chim.it

Se entro 24 ore la segnalazione non riceve risposta dal webmaster si prega di reindirizzare la segnalazione al coordinatore WEB giorgio.cevasco@unige.it

Redazione "La Chimica e l'Industria"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana

Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

E-mail: anna.simonini@soc.chim.it



ROSARIO NICOLETTI* - FRANCO ALHAIQUE - LUIGI CAMPANELLA
ROMUALDO CAPUTO - DOMENICO MISITI - GIANFRANCO SCORRANO
GRUPPO SENIOR
SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA, ROMA
*NICOLETTI.ROSARIO96@GMAIL.COM

LA CHIMICA NELLO SPORT - PARTE 1: INTEGRATORI ALIMENTARI E ANTIDOPING

Le conoscenze chimiche e biochimiche che sono alla base dei protocolli alimentari degli atleti acquistano una fondamentale importanza nella pratica sportiva. L'assunzione di integratori alimentari che contengano principi attivi il cui uso è vietato dalle leggi correnti costituisce il fenomeno del doping nel cui controllo il ruolo della chimica è sicuramente cruciale e decisivo.

Sono tantissime le persone alle quali le due parole “chimica” e “sport” evocano ambiti che sono davvero distanti, mondi del tutto estranei l'uno all'altro: la chimica richiama alla mente alambicchi, provette e laboratori, lo sport spazi aperti, la corsa, la competizione tra atleti, talvolta in squadre all'inseguimento di un pallone.

In realtà, lo stupefacente e inarrestabile progresso della chimica, che ha avuto inizio all'incirca due secoli fa, ha pervaso ogni ambito della nostra società ove il settore dello sport, nelle sue più varie articolazioni, non è rimasto immune bensì ha tratto notevoli benefici e ha visto significativi progressi. Lo sviluppo delle tecnologie dei materiali, ad esempio, ha profondamente influenzato lo sport, offrendo abbigliamento, accessori e attrezzi sempre più rispondenti alle esigenze degli sportivi. E, di pari passo, lo sviluppo della chimica e della biochimica ha messo gli atleti in condizione di alimentarsi e sostenersi nello sforzo agonistico nel modo più salutare e idoneo a ottenere le migliori prestazioni. Purtroppo accade spesso che un cattivo uso della scienza porti a un impiego distorto degli strumenti che essa stessa ha reso disponibili: ci troviamo così a riflettere sulla piaga del “doping” che va considerato come una vera e propria frode sportiva. Perciò in questa nota ci

occupiamo essenzialmente dell'impatto delle conoscenze chimiche e biochimiche sulle linee guida dell'alimentazione degli atleti, come pure del ruolo della chimica nel controllo del doping [1]. In altra occasione ci interesseremo dell'ingresso dei nuovi materiali nello sviluppo delle pratiche sportive, esaminando in dettaglio alcuni esempi più significativi. Mentre tutti possiamo concordemente accettare che l'espressione al meglio delle potenzialità fisiche di un atleta sia imprescindibile dal suo stato nutrizionale, non altrettanto possiamo dire circa la reale efficacia degli “integratori alimentari” nella dieta, un campo in cui attualmente si dispone ancora di ben poche certezze: in effetti, gli integratori hanno una loro validità solo se sono in grado di contribuire al benessere fisico, ottimizzando lo stato generale di salute dell'individuo o mantenendo la normalità delle funzioni dell'organismo tramite l'apporto di nutrienti o di altre sostanze con diversi effetti fisiologici. Gli integratori alimentari sono definiti dalla normativa di settore [2] come: “prodotti alimentari destinati a integrare la comune dieta e che costituiscono una fonte concentrata di sostanze nutritive, quali le vitamine e i minerali, o di altre sostanze aventi un effetto nutritivo o fisiologico, in particolare - ma non in via esclusiva - amminoacidi, acidi grassi essenziali, fi-



bre ed estratti di origine vegetale, sia monocomposti sia pluricomposti, in forme predosate". In ogni caso, la loro immissione in commercio è subordinata alla procedura di notifica dell'etichetta al Ministero della Salute. Una volta superata questa fase, i prodotti sono inclusi in un apposito elenco con uno specifico codice i cui estremi possono essere riportati nella stessa etichetta. Altre disposizioni ministeriali, che riguardano aspetti non armonizzati con le direttive europee sono contenute nel già citato [2] DL n. 169 del 21 maggio 2004, mentre l'impiego di sostanze e preparati vegetali (*botanicals*) negli integratori è stato disciplinato sul piano normativo dal DM 9 luglio 2012, come modificato nell'allegato 1 del decreto 27 marzo 2014 riportato nella sezione "Sostanze e preparati vegetali". Infine, il Reg. CE 30 novembre 2009 n. 1170 riporta gli elenchi di vitamine e di minerali che possono essere aggiunti agli alimenti.



La legislazione italiana aveva imposto all'inizio l'obbligo di registrazione per questi nutrienti utilizzati dagli atleti (DL n. 111 del 27 gennaio 1992). Successivamente l'obbligo è caduto per uniformità con la legislazione europea. La Circolare Ministeriale n. 8 del 7 giugno 1999 distingue gli integratori in: a) prodotti finalizzati ad un'integrazione energetica; b) prodotti minerali destinati a reintegrare le perdite idrosaline; c) prodotti finalizzati all'integrazione di proteine; d) prodotti finalizzati all'integrazione di aminoacidi; e) altri prodotti con valenza nutrizionale, per un intenso sforzo muscolare; f) combinazioni dei suddetti prodotti. L'utilizzo di questi particolari nutrienti nello sport deve rispondere prevalentemente a un fine

"ergogenico", intendendo con questo termine l'impiego di sostanze volte a migliorare la capacità di lavoro e di resistenza allo sforzo.

Sotto la voce a) sono raccolti i glucidi e i lipidi: nell'ambito dei primi sono da preferire quei carboidrati il cui impiego da parte dell'organismo non avviene troppo velocemente, altrimenti la risposta insulinica può portare a un abbassamento del glucosio ematico. Il fruttosio ha mostrato nel tempo diversi inconvenienti e può essere usato solo in quantità limitate, mentre le maltodestrine sono i prodotti più affidabili. Tra i lipidi sono stati sperimentati trigliceridi a catena media, sebbene gli inconvenienti (crampi, diarree etc.) si siano rivelati numerosi.

La voce b) non ha bisogno di particolare illustrazione, mentre le voci c) e d) comprendono gli aminoacidi: ad esempio, arginina, lisina, ornitina, tirosina, triptofano. Giacché le proteine dovrebbero occupare dal 10 al 15% della quota calorica ottimale per ogni atleta, risulta consigliabile l'assunzione di non più di 2 g/die di proteine per chilogrammo di peso corporeo. Supplementi degli aminoacidi che abbiamo citati non sembrano modificare la secrezione ormonale, o influenzare la sintesi proteica. Sebbene utilizzati largamente non ci sono prove scientifiche certe che il loro apporto produca dei benefici. Più interessante appare la somministrazione di alcuni aminoacidi a catena ramificata: valina, leucina e isoleucina (indicati comunemente con la sigla BCAA, dall'inglese *branched-chain amino acid*). Questi sono ossidati preferenzialmente dal muscolo scheletrico e, quindi, potrebbero fornire un apporto energetico nelle situazioni di carenza di glucosio.

Sotto la voce e) si trovano tutte le vitamine e una varietà di sostanze che in genere, come le vitamine, sono presenti nell'organismo e partecipano a reazioni chiave nella cascata metabolica; sono utilizzate anche sostanze contenenti boro e cromo. Alcune tra queste sono di particolare interesse. La L-carnitina è presente nei muscoli: si sa che la sua funzione è quella di facilitare l'ingresso degli acidi grassi a lunga catena nei mitocondri dove subiscono la beta-ossidazione. Secondo alcuni autori, la somministrazione limiterebbe la produzione di acido lattico [3]; altri autori sostengono che essa comporti un effetto di dilatazione dei vasi periferici, con una conseguente migliore irrorazione del muscolo [4]. In passato il suo (presunto) impiego ha avuto anche risonanza nella cronaca sportiva. La creatina, contenuta anch'essa nel tessuto muscolare, entra nella fosforilazione dell'ADP ed è facile dedurre che la sua

deplezione coincida con un aumento della fatica. Supplementi di creatina assunti per via orale aumentano la sua quantità nel muscolo scheletrico, e molti lavori ne illustrano i benefici [5]: così, questa sostanza è diventata uno degli integratori più popolari tra gli atleti professionisti e amatoriali. I lavori scientifici non sono però conclusivi circa i vantaggi reali e, allo stesso tempo, suscita qualche dubbio il suo uso ad alte dosi per lunghi periodi, sebbene anche in questo caso i dati disponibili non siano univoci. L'efficacia del coenzima Q o ubiquinone, così come dell'inosina e della colina, tre principi utilizzati come integratori, è stata ridimensionata stando a lavori scientifici più recenti. Il coenzima Q, componente essenziale nelle reazioni redox mitocondriali, è sospettato di comportare effetti dannosi quando è assunto da soggetti sottoposti ad esercizio fisico intenso e prolungato [6], mentre inosina e colina sono divenuti popolari nelle palestre frequentate da culturisti, anche se il loro uso non è accreditato da lavori scientifici.



Parlando di integratori, vanno presi in considerazione ancora due aspetti: uno riguarda i fitoterapici e un altro l'adulterazione degli integratori. Alcuni estratti di piante utilizzate in erboristeria contengono stimolanti vietati come caffeina o efedrina: sono quindi possibili casi di positività al controllo antidoping di soggetti del tutto inconsapevoli. Parimenti, integratori di origine incerta possono contenere come additivi degli stimolanti o degli anabolizzanti - non vietati nei Paesi di produzione - e determinare quindi una positività ai controlli.

Riassumendo, si può concludere che gli integratori rivestono un ruolo importante nella preparazione e nell'alimentazione dell'atleta: è verosimile che ogni allenatore posseda le sue "ricette" che hanno un ruolo nella preparazione ad una competizione, o quantomeno comportano un benefico *effetto placebo*.

L'uso degli integratori, quindi, appare oggi una pratica comune e conclamata per esaltare le prestazioni fisiche dello sportivo: va però detto con forza e con chiarezza che occorre grande attenzione e competenza per non farsi sedurre dalla possibilità di utilizzare il vasto arsenale offerto dalla farmacologia per amplificare la capacità di resistenza, la forza e la velocità degli atleti. Del resto, poter ricorrere ad una "pozione magica" per vincere la stanchezza e prevalere in una gara è desiderio altrettanto antico quanto le stesse gare sportive. Secondo Galeno, i Greci usavano stimolanti per prevalere nelle competizioni: ai Giochi Olimpici del 668 a.C., il vincitore dei 200 metri dichiarò di essere avvezzo a mangiare dei fichi secchi prima della gara e, agli inizi del Novecento, pare che ciclisti e nuotatori facessero largo uso di stimolanti come caffeina, stricnina, cocaina, etere, alcol. Il primo atleta morto, verosimilmente per doping, fu nel 1896 appunto un ciclista.

Nell'ultimo dopoguerra è dilagata nello sport l'utilizzazione delle anfetamine: la via era stata tracciata dall'uso che ne facevano i piloti degli aerei da caccia per resistere nelle lunghe ore di volo. Ma è con gli anni Sessanta che il doping ha una vera svolta: l'industria farmaceutica ha iniziato a immettere sul mercato steroidi, molti dei quali hanno un effetto anabolizzante. Non vi è di meglio che ricorrere a questi farmaci per aumentare la massa muscolare, cosa che rappresenta un valore aggiunto prezioso in moltissimi sport. Con un ulteriore vantaggio: sospendendone l'assunzione con un anticipo di qualche giorno, i controlli effettuati in gara - concepiti e praticati essenzialmente per individuare gli stimolanti - non sono in grado di svelare la frode. Ma i danni agli atleti sono molto più subdoli e si possono evidenziare nell'arco di anni: in effetti, a differenza degli stimolanti, i farmaci steroidei possono anche portare a morti improvvise.

Con gli anni Ottanta si completa in un certo senso il panorama delle sostanze dopanti: la disponibili-





tà di ormoni peptidici sintetici rende possibile l'uso dell'ormone della crescita (ormone somatotropo) e dell'eritropoietina. Quest'ultima porta a un incremento del numero dei globuli rossi, dando al sangue una maggiore capacità di trasporto dell'ossigeno: un po' come mettere al motore dell'automobile il compressore.

Da questa rapida panoramica si può comprendere quanto complesso e vario sia l'universo del doping: se vi fosse libertà nel ricorrere alla farmacologia, si avvierebbe una gara nella somministrazione di farmaci, alla ricerca di prestazioni sempre più spettacolari, a tutto danno della salute degli atleti. Di conseguenza, leggi sportive e leggi penali vietano l'uso di sostanze o di pratiche mediche "non giustificate da condizioni patologiche e idonee a modificare le condizioni psicofisiche o biologiche dell'organismo al fine di alterare le prestazioni agonistiche degli atleti" (art. 2 Legge 376/2000).

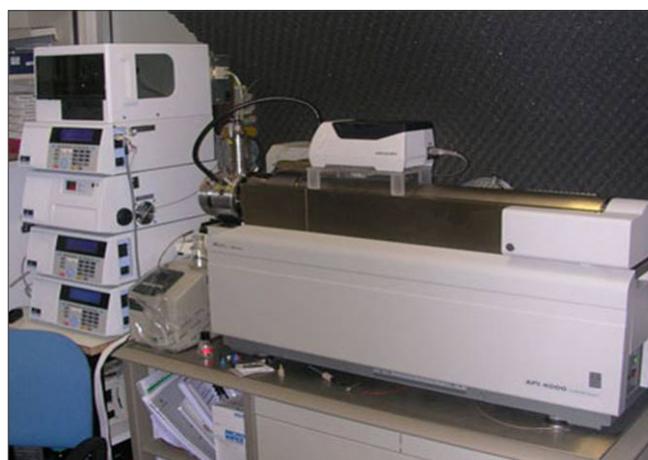
Naturalmente, esiste la trasgressione a tali leggi, con un continuo inseguimento tra sistemi sempre più sofisticati di doping e studio di metodi sempre più innovativi per rilevarlo. Le sostanze proibite sono numerose e possono essere divise in tre grandi gruppi: quelle la cui assunzione è sempre vietata, quelle non permesse nei tempi della gara e infine alcune vietate solamente in qualche disciplina sportiva. Alle prime appartengono anabolizzanti, ormoni peptidici e fattori di crescita, beta-2 agonisti, modulatori ormonali e metabolici, diuretici e mascheranti. Al secondo gruppo appartengono stimolanti, narcotici, cannabinoidi, glucocorticosteroidi: non possono essere assunti a ridosso della gara (deve intercorrere un tempo sufficiente per la eliminazione) e fino alla fine della gara stessa. Al terzo gruppo appartengono alcol e beta bloccanti. L'elenco completo delle sostanze vietate è riportato nel sito del [Ministero della Salute](#) [7].

In sostanza, al primo gruppo appartengono tutti quei farmaci che modificano in modo permanente l'equilibrio metabolico degli atleti: quelli che incrementano la massa muscolare o aumentano i valori dell'ematocrito offrono all'atleta una migliore resistenza alla sforzo. Nel secondo e terzo gruppo si trovano quelle sostanze che sono in grado di stimolare transitoriamente le capacità fisiche o psichiche. Come abbiamo già detto, le sostanze vietate sono molto numerose: oltre a quelle citate sono vietate tutte le sostanze che hanno gli stessi effetti, pur non essendo ancora registrate come farmaci per uso umano. Ad esempio, sostanze utilizzate nelle terapie degli ani-

mali. Ciò pone dei problemi - dal punto di vista della loro identificazione nei liquidi biologici - di non facile soluzione. I prelievi che si effettuano in gara e al di fuori di essa riguardano le urine; al sangue si ricorre solo in casi particolari. Altri campionamenti - ad esempio sulle formazioni pilifere - non sono attualmente previsti dai regolamenti sportivi.

Tutti i laboratori si avvalgono di protocolli analitici di due tipi, tra loro ben diversificati: vi sono i protocolli utilizzati per lo *screening* dei campioni e quelli mirati a confermare la presenza delle singole sostanze. Si tratta di due esigenze diverse: lo screening deve in un tempo ragionevole essere in grado di evidenziare molti analiti di diversa struttura e non è importante che possa fornire qualche falso positivo, mentre è essenziale che sia in grado di identificare, ove presenti, tutte le sostanze ricercate. I protocolli di conferma vanno utilizzati a seguito dei risultati dello screening, per dimostrare con certezza assoluta la presenza della sostanza già evidenziata. Nella messa a punto dei protocolli di screening va tenuto presente che gli analiti da ricercare nelle urine sono spesso presenti in quantità di ng/ml e ciò richiede metodi di analisi sofisticati; se poi si pensa che si aggiungono sempre nuove sostanze, e che alcune determinazioni devono essere quantitative, è facile comprendere che l'antidoping è un campo della chimica in continua evoluzione e oggetto di numerosissime ricerche. Nel poco spazio a disposizione non è possibile trattare tutti gli aspetti: dopo una sommaria descrizione di quel che avviene nei laboratori, porteremo qualche esempio pratico.

I campioni di urina sono inizialmente valutati per l'aspetto, la densità e il pH, per accertarsi di non essere in presenza di grossolane adulterazioni. Successivamente sono trattati secondo differenti protocolli di screening che sono cinque o sei. Mentre gli or-



moni peptidici si ricercano con metodi immunoenzimatici, per i principi attivi di basso peso molecolare si utilizza la gascromatografia con rivelatore NPD (rivelatore azoto-fosforo) o con rivelatore MS (GC/MS). Se si tratta di composti poco volatili, e questo è il caso degli ormoni steroidei e dei diuretici, questi devono essere derivatizzati, trattandoli con un reattivo sililante (capace di aumentarne la volatilità). Il recupero dalla matrice si ottiene generalmente con la tecnica dell'estrazione in fase solida (SPE) e, nel caso degli anabolizzanti, è necessario un passaggio di idrolisi - in genere enzimatica - per liberare gli steroidi, in parte sotto forma di solfato o di glucuronato. Date le piccole quantità in gioco la GC/MS è utilizzata in SIM (rivelazione del singolo ione) impostando tre o quattro valori di massa per intervallo di tempo nel quale è attesa l'eluizione di un certo analita. Gli strumenti utilizzabili per gli screening possono essere semplici quadrupoli, di costo contenuto e di manutenzione relativamente agevole.

Molto più articolati sono i protocolli utilizzati per confermare la presenza di una certa sostanza che gli screening hanno evidenziato. Come è facilmente intuibile non esiste una tecnica sistematica di conferma, ma i protocolli dipendono dalla disponibilità delle attrezzature e dalle preferenze degli operatori. In questo campo si rivela di particolare utilità la spettrometria di massa, specificamente la MS/MS, che può essere realizzata con strumenti cosiddetti "tandem", come i tripli quadrupoli, o con apparecchi "ion trap". Con questi ultimi è facile realizzare esperimenti di frammentazione "multipla" di ioni, che consentono una sicura identificazione. Altri strumenti particolarmente utili per la conferma sono gli LC/MS: la sorgente di ioni (ESI) lavora a pressione ambiente su liquidi (*electrospray ionization*) e lo spettrometro di massa può essere facilmente accoppiato alla cromatografia liquida (HPLC). Il vantaggio dato da questi strumenti consiste in una drastica semplificazione nel trattamento chimico dei campioni - con una maggiore "robustezza" del procedimento - e la possibilità di esaminare sostanze di alto peso molecolare, come i peptidi, attraverso lo studio degli ioni multicarica; gli svantaggi sono dati da una risposta non proporzionale alla quantità, ma dipendente dalle caratteristiche del singolo analita, il che limita la possibilità di screening di sostanze differenti e rende obbligatorio l'uso di prodotti deuterati per le analisi quantitative.

Queste nostre brevi note sul contributo della scienza, e delle scienze chimiche in particolare, al mon-

do dell'antidoping non possono concludersi senza richiamare brevemente la storia di qualcuno dei più comuni farmaci "dopanti". Dall'avvento degli anabolizzanti, testosterone e nandrolone (come tali o come derivati) sono stati tra i più utilizzati. Il primo si trova normalmente nelle urine umane in quantità dell'ordine dei 10 ng/ml per l'uomo, e meno di 1/10 per la donna: tali sono le concentrazioni comunemente riscontrate e, quindi, valori di gran lunga eccedenti (ad esempio 10 volte) rivelano inequivocabilmente l'assunzione dell'ormone. Ma come vanno giudicati valori che non si discostano troppo da quelli medi? Nei primi anni Ottanta si scoprì che testosterone glucuronato (T) e 17- α -epitestosterone glucuronato (E) sono in rapporto costante e inferiore a 6:1. Rapporti maggiori, non essendovi alcuna conversione T \rightarrow E, indicano la presenza di testosterone esogeno. Ma anche questa osservazione non ha resistito al tempo, visto che sono possibili variazioni fisiologiche e tanti modi per mascherare il dato. Ci si è spostati sullo studio di *markers* ormonali (ad esempio, ormone luteinizzante o LH) indicanti un abuso di testosterone. Oltre alla complessità analitica, la macchinosità di queste analisi le rende non del tutto affidabili, tenendo nel dovuto conto che devono considerare la "variabilità biologica" e servono a escludere atleti dalle gare. La tecnica analitica risultata alla fine vincente è quella basata sul rapporto (isotopico) $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, proposta per la prima volta da Becchi *et al.* [8]: il testosterone sintetico è prodotto a partire da saponine, e il rapporto isotopico è differente da quello sintetizzato dall'organismo umano, *via* colesterolo. In più si può "calibrare" il rapporto isotopico degli endogeni, monitorando altri steroidi escreti nelle urine. Questo metodo ancorché complesso e particolarmente costoso per la strumentazione necessaria è stato utilizzato con successo nelle olimpiadi di Sidney del 2000.





La storia del nandrolone (19-*nor*-testosterone) è più semplice: fino agli anni Ottanta la sua presenza nelle urine era stata considerata come positività del campione. Successivamente, l'introduzione di metodi chimici e strumentali più sofisticati ha permesso di accertare che il nandrolone è normalmente presente nelle urine in concentrazioni di 10-100 pg/ml, con ampia variabilità. Il lavoro relativo che dimostrava per la prima volta la presenza di questo steroidi in urine "normali" è stato presentato al 16° Workshop di Colonia [9].

L'eritropoietina (EPO), che è una sostanza dopante largamente utilizzata negli sport dove è richiesto uno sforzo prolungato, tipicamente quindi nel ciclismo, ha una "storia chimica" molto complicata: non è esagerato dire che ha dato e dà tuttora molto filo da torcere ai laboratori antidoping. È una glicoproteina prodotta principalmente dai reni e ha la funzione di regolare l'eritropoiesi. È stata resa disponibile come farmaco, per combattere alcune forme di anemia, con la tecnica ricombinante alla fine degli anni Ottanta: sempre con la stessa tecnica sono state preparate altre glicoproteine analoghe con migliorate proprietà farmacologiche. L'EPO naturale è secreta con ritmo circadiano ed è difficile stabilirne un valore di soglia: la rEPO differisce dalla naturale in alcune catene glicidiche. Sfruttando questa proprietà è possibile distinguere le due EPO con raffinati metodi elettroforetici, utilizzando anche le urine, nelle quali queste sostanze sono contenute in quantità molto basse (10-25 pg/ml). Il limite di queste analisi è la brevità della finestra temporale dalla assunzione (3-4 giorni). Per sospettare o svelare l'uso dell'EPO si ricorre anche a numerosi indicatori: il più semplice è l'ematocrito. Un valore superiore a 48 fa sospettare l'abuso: se superiore a 50, l'atleta è sospeso per 15 giorni. Si tutela in questo modo la salute degli atleti, dato che l'aumento dei globuli rossi comporta un aumento della viscosità del sangue: e se tutto ciò si combina con la disidratazione che accompagna la gara, l'atleta può andare incontro a seri guai.

Da questa breve rassegna si può comprendere come tra doping e antidoping, ovvero quell'insieme di norme che una schiera di scienziati propone creando poi gli strumenti analitici per farle rispettare, vi sia un continuo inseguimento. Invariabilmente, vi è un ritardo tra la messa a punto dei metodi per svelare la frode sportiva e l'uso di nuove sostanze dopanti. Forse, una buona politica sarebbe quella di curare maggiormente la prevenzione, studiando a fondo gli indicatori biochimici di doping, ovvero l'alterazio-

ne dei parametri fisiologici conseguenti all'abuso di farmaci come, ad esempio, l'assunzione di anabolizzanti steroidei che porta alla diminuzione di LH, FSH, e SHBG [10] e all'aumento di estrone ed estradiolo. Sarebbe così anche meglio tutelata la salute degli atleti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Per una trattazione generale dell'argomento: S.D. Ferrara (Ed.), *Doping Antidoping*, Piccin-Nuova Libreria, Padova, 2004.
- [2] Direttiva 2002/46/CE, attuata con il DL 21 maggio 2004, n. 169.
- [3] a) P. Cerretelli, C. Marconi, *Int. J. Sport Medicine*, 1990, **11**, 1; b) N. Siliprandi et al., *Biochim. Biophys. Acta*, 1990, **1034**, 17.
- [4] W.C. Hulsmann, M.L. Dubelaar, *Mol. Cell. Biochem.*, 1992, **116**, 125.
- [5] a) P.D. Balsom et al., *Am. J. Physiol.*, 1996, **271**, E31; b) E. Hultman et al., *J. Appl. Physiol.*, 1996, **81**, 232.
- [6] C. Malm et al., *Acta Physiol. Scand.*, 1996, **157**, 511.
- [7] <http://www.trovanorme.salute.gov.it/norme/renderPdf.spring?seriegu=SG&-datagu=26/08/2016&redaz=16A05993&art-p=1&art=1&subart=1&sub-art1=10&vers=1&prog=001>
- [8] M. Becchi et al., *Rapid Commun. in Mass Spectrometry*, 1994, **8**, 304.
- [9] M. Ciardi et al., in Proc. of 16th Workshop on Dope Analysis, W. Shanzer et al. (Eds.), 15-20 marzo 1998, Colonia (D), pag. 97.
- [10] M.S. Bahrke, C.E. Yesalis (Eds.), *Performance Enhancing Substances in Sport and Exercise*, 1st Ed., Human Kinetics, IL (USA), 2002, pag. 79.

Chemistry in Sport - Part 1:

Food Supplements and Anti-Doping Control

Chemistry and biochemistry knowledge is essential in planning nutritional protocols for athletes. Chemical laboratories play also a leading role in the doping control. This paper is a short review about the most popular nutritional supplements suitable for the different sport activities and, at the same time, it gives an outline of the ever increasing scientific investigations carried out in anti-doping laboratories.



MARCO TADDIA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
MARCO.TADDIA@UNIBO.IT

L'ANTOLOGIA PERSONALE DI PRIMO LEVI

Se la vicenda umana di uno scrittore non basta a rivelare interamente il senso della sua opera letteraria, nei suoi libri preferiti è possibile rintracciarne alcuni riferimenti culturali ed emotivi. Non sempre è dato conoscerli ma talvolta è lui stesso ad elencarli, facilitando il lettore. Nel caso di Primo Levi, ciò avvenne con "La ricerca delle radici", un'opera non priva di sorprese.



Fig. 1 - Primo Levi (1919-1987) (fonte: corriere.it)

Non avrei previsto, accingendomi al lavoro che i magici dovessero prevalere sui moralisti, e questi sui logici...

P. Levi, Prefazione a "La ricerca delle radici"

Quando questo articolo verrà dato alle stampe (anzi agli schermi!) saranno ormai trascorsi alcuni mesi dal trentesimo anniversario della morte di Primo Levi (Torino, 31 luglio 1919 - 11 aprile 1987) (Fig. 1). Non ci è dato sapere se Levi avrebbe

gradito il clamore mediatico che periodicamente si rinnova intorno alla sua figura e quella sorta di "beatificazione" laica di cui è oggetto, ma ciò che affiora qua e là, specialmente nelle opere minori, induce a pensare il contrario. Ad esempio, come già ricordato, nel libro-fumetto di Piero Scarnera [1] c'è una sua poesia dove esorta i lettori a non chiamarlo maestro. Ancora, introducendo i "Racconti e saggi" (1986), scrive: *Prego il lettore di non andare in cerca di messaggi. È un termine che detesto perché mi mette in crisi, perché mi pone indosso*

panni che non sono i miei, che anzi appartengono a un tipo umano di cui diffido: il profeta, il vate, il veggente. Si potrebbe continuare, ma gli interessati possono esercitarsi sui quattro volumi delle sue "Opere", riproposte in anni recenti dal Gruppo Editoriale L'Espresso, su licenza dell'editore Einaudi [2]. La complessità del percorso creativo di Levi e le connessioni che legano i suoi scritti si possono cogliere soltanto dalla visione d'insieme che offrono letture più impegnative dei cosiddetti *best sellers*.



Tanto per cominciare, la conoscenza di un autore richiederebbe l'individuazione dei suoi riferimenti culturali. Nel caso di Levi si può partire da "La ricerca delle radici" [3], inclusa nelle "Opere" [2]. Vediamo come nacque quel libro.

Nel giugno del 1980 Levi siglò un accordo con l'editore Bollati per la compilazione di un'Antologia Personale contenente brani di libri per i giovani da inserire nella collana "Lecture per la scuola media". Il progetto era stato proposto non solo a Levi ma anche a Calvino, Sciascia, Volponi e altri.

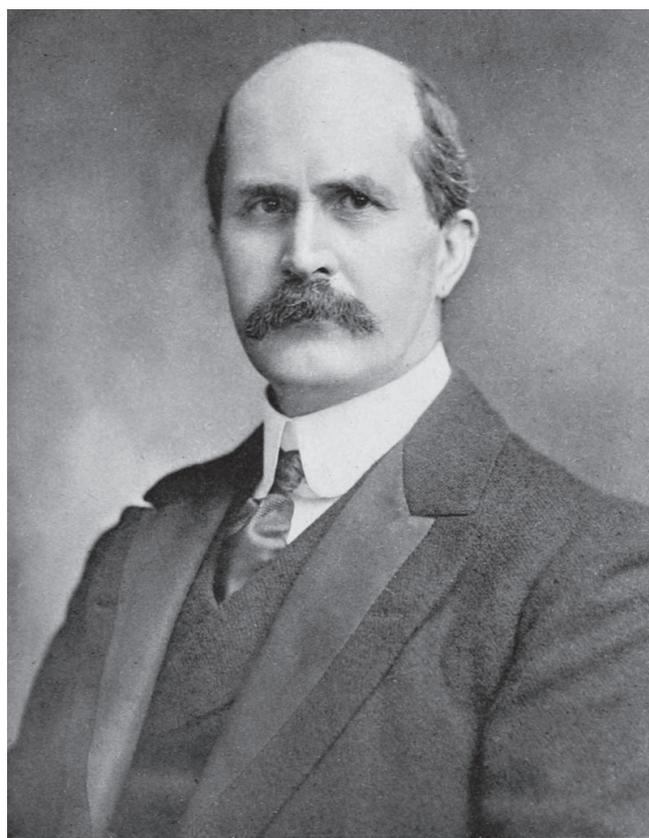
Levi terminò il lavoro subito dopo l'estate ma, quando l'editore lo ebbe tra le mani, capì che si trattava di un libro per adulti e, di conseguenza, decise la sua collocazione editoriale in altra collana. Levi accettò, precisando tuttavia che la prefazione andava cambiata. Il contratto fu firmato il 9 dicembre e il libro consegnato nel marzo 1981. Secondo Daniele Del Giudice [2], quella prefazione è "uno dei testi più significativi dell'autobiografia intellettuale di Levi". Si apre con questa considerazione: "A un certo punto del percorso viene naturale fare i conti, tutti; quanto si è ricevuto e quanto dato; quanto è entrato, quanto è uscito e quanto resta. È un bisogno... ma provarlo è un segnale. Vuol dire che potranno avvenire alcune cose, cadere rami e spuntarne di nuovi, ma le radici si sono consolidate". Domandandosi quanto delle nostre radici viene dai libri che abbiamo letto, osserva realisticamente che non c'è regola e che può essere tutto, molto, poco o niente. La misura dipende da tante cose: l'ambiente in cui siamo nati, la temperatura del nostro sangue e il labirinto che la sorte ci ha assegnato. A Levi non mancavano i dubbi, causati dal suo ibridismo culturale. Scrisse: "Ho letto parecchio, ma non credo di stare iscritto nelle cose che ho letto; è probabile che il mio scrivere risenta più dall'aver io condotto per trent'anni un mestiere tecnico, che non dei libri ingeriti". La selezione non fu indolore. Scrivendo all'editore confessava: "Mi sono sentito con la pancia aperta, anzi in atto di aprirmela io stesso... l'eventuale lettore ficcanaso troverà nelle scelte e nelle omissioni i fagioli di Pollicino... e potrà dare uno sguardo all'ecosistema che alberga nelle mie viscere".

Omise i più grandi, come Dante, Leopardi, Manzoni, Flaubert perché "sono (o dovrebbero essere) patrimonio di ogni lettore". Con un pizzico di umorismo aggiunse: "Citarli sarebbe come se sulla carta

d'identità, alla voce *segni particolari*, ci fosse scritto *due occhi*".

Il primo dell'elenco è un testo biblico: *Il Libro di Giobbe* nella traduzione di Ceronetti [4]. Levi spiega il motivo: "Questa storia splendida e atroce racchiude in sé le domande di tutti i tempi, quelle a cui l'uomo non ha trovato risposta finora né la troverà mai, ma la cercherà sempre perché ne ha bisogno per vivere, per capire se stesso e il mondo".

Al libro di Giobbe e ad un brano da *L'Odissea* seguono, nell'ordine, i seguenti autori: Charles Darwin, William Bragg, Joseph-Henry Rosny aîné, Giuseppe Parini, Carlo Porta, Jonathan Swift, Joseph Conrad, Ludwig Gatterman, François Rabelais, Thomas Mann, Roger Verdel, Herman Melville, Antoine de Saint-Exupéry, Marco Polo, Tito Lucrezio Caro, Isaak Babel', Scialòm Alechém, Giuseppe Gioacchino Belli, Bertrand Russell, Fredric Brown, Stefano D'Arrigo, Arthur C. Clarke, T.S. Eliot, Paul Celan, Mario Rigoni Stern, Hermann Langbein e Kip S.



W. H. Bragg

Fig. 2 - William Henry Bragg (1862-1942) (fonte: Wikipedia)



Fig. 3 - W.H. Bragg, *L'architettura delle cose*, Mondadori, 1934

Thorpe. L'elenco (altra sorpresa) riporta anche una "specification" di ASTM (D 1382-55 T, emissione 1955). È una "proposta di metodo per il controllo della resistenza delle pellicole di adesivo essiccate all'attacco da parte degli scarafaggi". Levi spiega: "Le fondazioni della nostra civiltà tecnologica devono essere consolidate da misure e definizioni precise... il mostruoso reticolo delle specificazioni è destinato a crescere, perché ogni oggetto nominato in una specificazione deve essere a sua volta specificato". Curiosando nel testo, leggiamo che occorrono: "Dieci scarafaggi americani in buona salute (Periplaneta americana), dell'età di 5-6 mesi, tenuti a digiuno per 48 ore. Cinque devono essere maschi e cinque femmine" e così di seguito, per lo spasso del lettore.

Per noi chimici è di particolare interesse il brano di Sir William Henry Bragg (Westward, 1862 - Londra, 1942) (Fig. 2), estratto da "L'architettura delle

cose" [5] (Fig. 3). Come ci ricorda Levi: "Sir William Bragg, premio Nobel per la Fisica 1915, apparteneva ad un'epoca in cui era ancora possibile il lavoro del pioniere geniale ed appartato. Insieme con il figlio, costruì il primo spettrometro a raggi X." Se a Max Theodor von Laue (Pfaaffendorf, 1879 - Berlino, 1960) si attribuisce la scoperta della diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli (Nobel, 1914), a William Bragg e al figlio Lawrence, si riconosce lo sviluppo della cristallografia a raggi X [6]. Il libro di Bragg descrive gli atomi in generale, segue la natura dei gas, dei liquidi e dei cristalli, finendo con le conquiste più recenti. Levi racconta che lo lesse per caso a sedici anni, si invaghì delle "cose chiare e semplici che diceva" e decise che sarebbe stato un chimico. Condivideva la fiducia di Bragg sul fatto che viviamo in un cosmo immaginabile, "alla portata della nostra fantasia", così il buio angoscioso può lasciare il posto all'alacrità della ricerca. Levi si schierava con lui e con i leggendari atomisti dell'antichità, "contro il gregge scoraggiato e pigro di chi vede la materia infinitamente, inutilmente, noiosamente divisibile".

Come osservazione conclusiva, ricordando quanto Levi ci tenesse a chiarire che il "nocciolo" del suo scrivere non fosse costituito da quanto aveva letto, pur non escludendo che questo riaffiorasse nelle pagine che aveva scritto, resta a noi lettori "ficcanso" il piacere di scoprirlo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Scarnera "Una stella tranquilla", Comma 22 srl, 2013; (<https://ilblogdellasci.wordpress.com/primo-levi-chimico-e-scrittore/non-chiamarci-maestri/>).
- [2] P. Levi, "Opere", 4 voll., Gruppo Editoriale L'Espresso, Roma, 2009.
- [3] P. Levi, "La ricerca delle radici", Einaudi, Torino, 1981 (vedi "Opere" *op. cit.*, pp. 1361-1528).
- [4] "Il libro di Giobbe" (traduzione di Guido Ceronetti), Adelphi, Milano, 1972.
- [5] W. Bragg, "L'architettura delle cose - Dagli atomi ai cristalli", Mondadori, Milano, 1934, pp. 13-15, 23-28, 109-11.
- [6] MLA style: "William Bragg - Biographical", Nobelprize.org, Nobel Media AB 2014, Web. 9 May 2017. <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1915/wh-bragg-bio.html

REMTECH EXPO 2017

IMPIEGO DEGLI ESTERI NATURALI NEI TRASFORMATORI DI POTENZA: RIDUZIONE DEI RISCHI AMBIENTALI E D'INCENDIO



REMTECH EXPO 2017 è l'unico evento permanente in Europa dedicato ai temi delle BONIFICHE e della TUTELA del TERRITORIO dai RISCHI NATURALI E AMBIENTALI. L'XI EDIZIONE si tiene a Ferrara dal **20 al 22 SETTEMBRE 2017** presso **FERRARAFIERE, GRUPPO BOLOGNAFIERE**. Ogni anno oltre 6.000 esperti nazionali e internazionali, pubblici e privati, partecipano a REMTECH EXPO e oltre 200 imprese altamente specializzate e innovative presentano, ad un panel selezionato di visitatori e buyer, tecnologie, strumenti e servizi qualificati per la CONOSCENZA, la GESTIONE e la **TUTELA DEL TERRITORIO**. Quest'anno sarà presentato il nuovo segmento dedicato alla RIGENERAZIONE urbana **RIGENERA CITY**, mentre in parallelo saranno dibattuti per la prima volta i temi del RISCHIO CHIMICO e **CHIMICA VERDE** e RISCHIO NUCLEARE.

REMTECH, nella giornata di apertura, ospiterà proprio la conferenza dal titolo **IMPIEGO DEGLI ESTERI NATURALI NEI TRASFORMATORI DI POTENZA: RIDUZIONE DEI RISCHI AMBIENTALI E D'INCENDIO**.

L'esperienza mondiale e le più recenti sperimentazioni, programmi e progetti sperimentali, avviati anche in Italia, stanno progressivamente dimostrando che gli esteri naturali (comunemente detti "oli vegetali") stanno trovando una loro più precisa collocazione nel mondo dei trasformatori, sia di grande potenza sia da distribuzione.

Ciò è confermato, a livello normativo, dalla recente pubblicazione da parte del CEI della Norma IEC e CENELEC EN 62770 "Esteri naturali nuovi per trasformatori e apparecchiature elettriche similari"; inoltre, Terna e i principali Distributori hanno confermato di avere sperimentazioni in atto in questo settore.

Ma quali sono le principali novità apportate dagli esteri naturali? Rispetto ai tradizionali oli minerali isolanti, gli esteri naturali presentano i seguenti grandi vantaggi:

- hanno un **più elevato punto di fiamma**, che passa dai 130-140 °C degli oli minerali agli oltre 300 °C degli esteri vegetali;
- sono sostanze essenzialmente **non tossiche** e non pericolose per l'uomo e l'ambiente (EPA o OSHA);
- sono una **risorsa rinnovabile** e a fine vita possono essere riutilizzati come sottoprodotti (es. biodiesel) rispondendo ai requisiti dell'economia circolare;
- presentano un marcato minore impatto ambientale per la loro più **elevata biodegradabilità**.

In merito all'utilizzo degli esteri naturali nei trasformatori, l'Università di Roma "Sapienza" ha avviato sul tema un **Gruppo di Lavoro** composto da tutte le parti interessate: Operatori del settore (tra i quali Terna, e-distribuzione Spa, areti Spa e Sea Marconi Technologies), Produttori (tra i quali Cargill e Gruppo Parodi), Costruttori dei trasformatori (Getra) e Autorità (VVF, INAIL e ISPRA), con l'obiettivo di approfondire il tema del **comportamento al fuoco** e gli aspetti relativi al **rischio ambientale**.

Ed è proprio per presentare i primi risultati raggiunti dal Gruppo di Lavoro, il CEI – Comitato Elettrotecnico Italiano, in collaborazione con l'Università "Sapienza" e il Corpo Nazionale dei Vigili del Fuoco, che è stata organizzata la **Giornata di Studio**, in occasione della **manifestazione RemTech Expo 2017**. Per informazioni: www.ceinorme.it > Eventi > Seminari e altri Convegni.

L'appuntamento è quindi per il **20 Settembre** a Ferrara dove, COMMISSIONE EUROPEA, JRC, UNESCO, Camera dei Deputati, Struttura di Missione della Presidenza del Consiglio dei Ministri, Ministero dell'Ambiente, Ministero dello Sviluppo Economico, Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti, Sistema Nazionale di Protezione dell'Ambiente, Regioni, Confindustria, e molte realtà industriali nazionali e internazionali eccellenti hanno già prenotato un posto in prima fila.

Ogni momento della programmazione e sviluppo di questa edizione di REMTECH EXPO verrà seguito da **RICICLA.TV**, media partner, che coordinerà i momenti focali e i dibattiti nell'ambito di un palinsesto nel quale saranno coinvolti i grandi protagonisti di questa edizione.

Redatto da:

Ufficio stampa RemTech Expo in collaborazione con CEI – Comitato Elettrotecnico Italiano



A CURA DI SILVIA CAUTERUCCIO E MONICA CIVERA
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA
 UNIVERSITÀ DI MILANO
 SILVIA.CAUTERUCCIO@UNIMI.IT
 MONICA.CIVERA@UNIMI.IT

Nanomotori guidati termicamente

Le macchine di dimensioni nanometriche sono i sistemi più semplici capaci di trasformare l'energia chimica o fisica in energia cinetica. I nanotubi di carbonio (CNTs), data l'elevata rigidità strutturale e il basso attrito presente tra tubi vicini, sono considerati i candidati ideali per la fabbricazione di *nanodevices*. Negli ultimi due decenni sono stati studiati diversi nanomotori a base CNTs. Ad esempio, Fennimore ha sviluppato un nanomotore formato da nanotubi in forma *multi-walled* (MWCNTs), ovvero CNTs concentrici, in cui la rotazione del rotore avviene per effetto di un campo elettrico periodico esterno [A. Fennimore, *Nature*, 2003, **424**, 408]. A seguire sono stati utilizzati nanotubi di carbonio *double-walled* (DWCNTs) formati da un tubo più lungo interno fisso che funziona da statore e un tubo esterno più corto che agisce da rotore. La rotazione viene innescata quando si applica al tubo più interno una tensione elettrica variabile lungo la direzione assiale [Z. Tu, *Physical Review B*, 2005, **72**, 033404]. In questo recente lavoro [K. Cai, *Scientific Reports*, 2017, **7**, 46159], gli autori utilizzano un tipo di DWCNTs in cui il tubo interno funziona da rotore mentre i tubi esterni da statori. La rotazione è innescata dalle vi-

brazioni termiche degli atomi di carbonio alla fine del rotore che collidono con quelle degli atomi di carbonio finali dello statore (IRD, *inward radial deviated atoms*). Data la simmetria rotazionale o radiale degli atomi dello statore, la collisione crea un momento meccanico assiale proporzionale all'accelerazione rotazionale del rotore. La velocità rotazionale del rotore si stabilizza quando l'attrito tra il rotore e lo statore bilancia il momento meccanico. Date le dimensioni dei sistemi, la fabbricazione di questi *nanodevices* è molto impegnativa. Per garantire la precisione richiesta e ottimizzare la loro realizzazione, sono necessari molti studi teorici, test e analisi dei vari parametri che possano influenzare il suo comportamento. Ad esempio, per i sistemi riportati in Fig. 1, Cai utilizza simulazioni di dinamica molecolare in cui la rotazione del rotore viene indotta termicamente aumentando gradatamente la temperatura. Solo raggiungendo una data temperatura si osserva la rotazione. La corrispondente frequenza stabile di rotazione (SRF), rimane costante in un ampio intervallo di temperature che può essere così determinato dai calcoli. Oltre ad una soglia di temperatura la rotazione non è più stabile e il sistema collassa. Al fine di fornire informazioni per la fabbricazione e la progettazione dei

corrispondenti nanomotori, sono stati studiati sistemi con caratteristiche costitutive differenti. Si è visto come, oltre alla temperatura, i fattori che influenzano la SRF di nanomotori DWCNTs guidati termicamente sono la lunghezza del rotore, la distanza assiale tra i tubi, il diametro degli statori e del rotore e la tipologia di IRD.

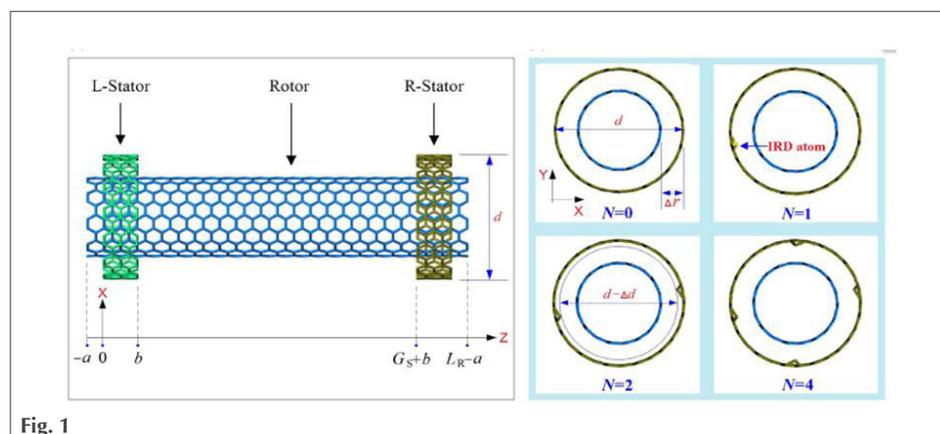


Fig. 1



Nuovi approcci alla sintesi di molecole fluorurate

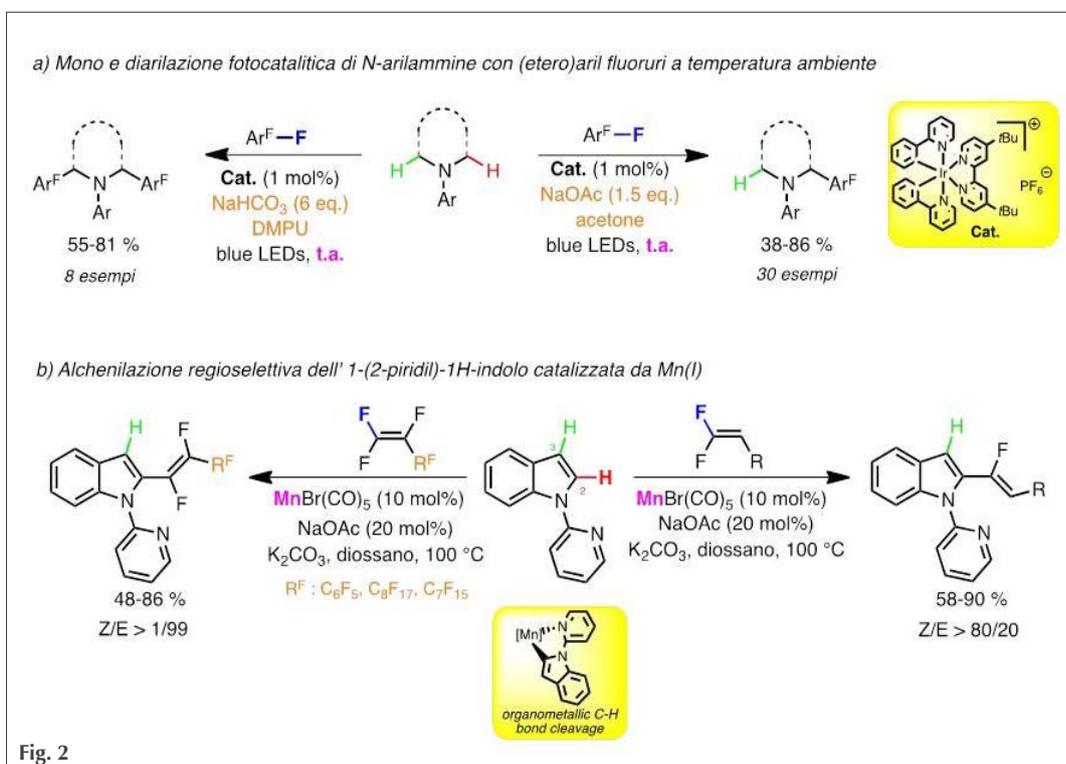
L'introduzione di atomi di fluoro nelle molecole organiche è un obiettivo sintetico molto importante, considerando che molti farmaci e prodotti agrochimici contengono sostanze contenenti uno o più atomi di fluoro. Tra le numerose metodologie sviluppate per la sintesi di composti organici fluorurati, una strategia relativamente recente e molto promettente prevede la funzionalizzazione diretta di legami C-H in combinazione con l'attivazione selettiva di un legame C-F in molecole perfluorate (*catalytic C-F/C-H activations*), promosse da sistemi catalitici a base di metalli di transizione.

Nonostante siano stati raggiunti alcuni risultati interessanti, le reazioni di funzionalizzazione diretta di legami C(sp)³-H e C(sp)²-H con specie alcheniliche o ariliche perfluorate rappresentano una sfida ancora aperta, soprattutto volendo condurre tali reazioni con sistemi catalitici economici e non tossici e in condizioni "mild", ovvero evitando elevate temperature e l'impiego di basi e/o additivi incompatibili con diversi gruppi funzionali. Un contributo importante nelle reazioni di arilazione diretta di legami C(sp)³-H ad opera di aril fluoruri è stato dato dal gruppo di Hashmi [A.S.K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 7266], che ha sviluppato un metodo fotocatalitico per la mono e

Con questa procedura è possibile inoltre ottenere con elevata diastereoselettività *N*-aril pirrolidine e *N,N*-dimetilaniline sostituite con due gruppi fluoroarilici differenti mediante una sintesi *one-pot*.

Concludo segnalando un lavoro molto interessante sulla funzionalizzazione diretta di legami C(sp)²-H arilici con specie alcheniliche perfluorate mediante l'impiego, per la prima volta, di un catalizzatore economico e a bassa tossicità a base di Mn(I) [L. Ackermann, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 4209]. Il complesso pentacarbonilico Mn(CO)₅Br è in grado infatti di promuovere selettivamente l'alchenilazione nella posizione 2 del nucleo indolico dell'1-(2-piridil)-1*H*-indolo utilizzando 1,1-difluoroalcheni e perfluoroalcheni in presenza di NaOAc e K₂CO₃ in diossano (Fig. 2b). Tali reazioni procedono con elevata diastereoselettività, ottenendo una specifica configurazione del doppio legame nel composto finale, in base alla specie perfluorurata utilizzata. Come suggerito da un approfondito studio meccanicistico riportato dagli autori, la selettività di attacco nella posizione 2 del nucleo indolico è dovuta alla presenza dell'atomo di azoto sull'anello piridinico, che coordina il metallo e quindi orienta l'attacco in posizione α rispetto all'atomo di azoto del nucleo indolico (Fig. 2b).

diarilazione diretta delle posizioni α di ammine cicliche e acicliche *N*-aril sostituite utilizzando (etero)aril fluoruri, in presenza di un catalizzatore a base di iridio a temperatura ambiente (Fig. 2a). La metodologia proposta permette di preparare una vasta gamma di ammine sostituite in posizione α con diversi fluoroareni, ed è in grado di fornire prodotti di mono o doppia arilazione a seconda della natura della base e del solvente utilizzati.





METANO, TERREMOTI E ALTRE STORIE

In un recente articolo su Nature [*Nature*, 29 June 2017, **546**, 593] un gruppo di scienziati impegnati sulla strada del cambiamento energetico dovuto alla situazione climatica ha sottolineato come il tempo a disposizione per rispettare i vincoli di Parigi e mantenersi sotto un paio di gradi di aumento della temperatura media si stia restringendo velocemente. Ancora tre anni senza rispettare i vincoli che ci siamo imposti e la strada diventerà ancora più difficile e complessa.

Nell'affrontare questa tematica molti pensano, incluse le majors del petrolio, che dopo tutto si tratta al massimo di rinunciare al peggiore dei combustibili fossili, al carbone, che è il più inquinante dal punto di vista dell'effetto serra nella fase di combustione. Il metano invece appare come un combustibile "verde"; ma le cose non stanno così.

Ci sono vari aspetti da chiarire: il primo è che l'effetto serra del metano non è limitato ai prodotti della combustione, ma anche il metano stesso ha un effetto serra molto potente; il secondo è che l'estrazione di metano dal sottosuolo, dove spesso è presente ad altissime pressioni e in condizioni metastabili, può provocare dei grossi problemi, rendendo instabile il territorio da cui si estrae, cioè generando terremoti di crescente intensità.

I dati dell'EIA (che trovate qui, <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=73&t=11> espressi in libbre di diossido per milione di BTU: ci danno un rapporto di emissione in fase di combustione fra carbone, petrolio e metano di 1,95:1,38:1.

Ma questo risultato è quello definitivo? La risposta è no. Perché quando si usa un combustibile occorre indagare tutta la catena di estrazione, produzione, distribuzione. E qui le cose cambiano.

L'estrazione ha a che fare con l'EROEI del combustibile, ossia con il suo costo energetico e da questo punto di vista il carbone con il suo bassissimo costo

estrattivo batte sia il petrolio che il gas; d'altronde riprende poi posizioni nella parte trasporto, dove la bassa densità lo sfavorisce. Trasportare carbone è semplice ma costoso (occupa grandi volumi in rapporto all'energia offerta). Per questo il carbone è prevalentemente utilizzato in prossimità dei luoghi di produzione (in generale! in Italia abbiamo casi di carbone importato dall'altra parte dell'oceano).

Ma il dato più eclatante da considerare è che il metano è esso stesso un gas serra e anche molto più potente del diossido di carbonio. L'effetto serra del metano espresso come forzante termica nei confronti dell'atmosfera varia nel tempo poiché la sua vita media è relativamente breve, dell'ordine del decennio, dopo si trasforma essenzialmente ma non solo in diossido di carbonio.

Per stimare l'effetto serra di una sostanza si usa una scala che dipende dalla sostanza e dal tempo considerato, ossia dalla velocità con cui la sostanza una volta immessa in atmosfera viene poi riciclata; questa scala vale 1 per la CO₂ qualunque sia t e viene chiamata GWPXX, dove XX indica il periodo di tempo considerato in anni; dunque se cerchiamo il GWP20 o il GWP100 per il metano troveremo due valori che sono 84-87 e 28-36 rispettivamente; il che significa che a parità di concentrazione dopo 20 anni o dopo 100 anni l'assorbimento serra comporterà una forzante rispettivamente 84-87 volte o 28-36 volte superiore a quella di una eguale quantità di CO₂. Questi valori sono i più recenti valori stimati dall'IPCC.

A quanto ammontano le perdite di metano durante il suo ciclo di estrazione, trasporto ed uso?

Ci sono stati incidenti come il caso di Alysso canyon (<https://ilblogdellasci.wordpress.com/2017/04/09/intercalazione-e-altre-storie-4/>) che hanno svelato il problema a livello mondiale. Negli anni recenti ci sono stati parecchi ricercatori che hanno cer-





cato di rispondere a questa domanda; e la cosa è arrivata al grande pubblico tramite i grandi giornali esteri. (<http://www.economist.com/news/business/21702493-natural-gas-reputation-cleaner-fuel-coal-and-oil-risks-being-sullied-methane>).

Anche se non è facile fare i conti, una stima è stata pubblicata recentemente in un lavoro su *Nature* della fine 2016 (<http://www.nature.com/nature/journal/v538/n7623/full/nature19797.html>) e dà una valutazione globale vicina al 2%: *Our findings imply a greater potential for the fossil fuel industry to mitigate anthropogenic climate forcing, but we also find that methane emissions from natural gas as a fraction of production have declined from approximately 8 per cent to approximately 2 per cent over the past three decades.*

Con questa percentuale media di perdite il metano produce più gas serra del petrolio e insidia il primo posto del carbone. Ne segue che considerare il metano una scelta strategica nella lotta ai cambiamenti climatici è semplicemente una sciocchezza; può essere una strada per minimizzare le perdite dei grandi gruppi che estraggono e vendono fossili, ma non risolve il problema, soprattutto sul breve periodo.

C'è poi un altro motivo che è esemplificato da un caso che si sta verificando in Olanda e che mostra che effetti potenzialmente drammatici si verificano in situazioni insospettabili. Giacimento di Groningen, Olanda: cosa sta succedendo?

Il giacimento di metano di Groningen si trova nel Nord dell'Olanda (Fig. 1) ed è il maggiore d'Europa; profondo 3.000 metri, scoperto nel 1959 e coltivato fin dal 1963, il giacimento ha prodotto in media quasi 100 milioni di metri cubi al giorno ed ha una dimensione di quasi 3.000 miliardi di metri cubi. In un lavoro pubblicato pochi mesi fa si sottolinea come il crescente numero di terremoti nella regione sia generato direttamente dall'estrazione del gas che sta provocando un aumento di inflessione del terreno [M.H.P.M. van Putten, A.F.P. van Putten, M.J.A.M. van Putten, *Earthquakes and Structures*, 2016, **11**, 861]; l'articolo è a pagamento ma è disponibile gratuitamente sul *repository arXiv* ([arXiv:1610.05870v1](https://arxiv.org/abs/1610.05870v1)).

L'articolo ricostruisce i dati storici, mostrati in Fig. 2 dove si vede su sca-



Fig. 1

la logaritmica il numero crescente di terremoti in un'area storicamente stabilissima e prevede entro il 2025 un terremoto di magnitudo 5; sulla base di queste previsioni il governo olandese ha ridotto l'estrazione da oltre 40 miliardi di metri cubi all'anno a soli 24; ma probabilmente questa decisione non sarà sufficiente; finora i danni prodotti sono stimati ad oltre un miliardo e mezzo di euro, ma potrebbero crescere molto e arrivare perfino a includere perdite umane.

La domanda è: a chi serve veramente il metano?

Si veda anche

<http://dx.doi.org/10.1190/tle34060664.1>

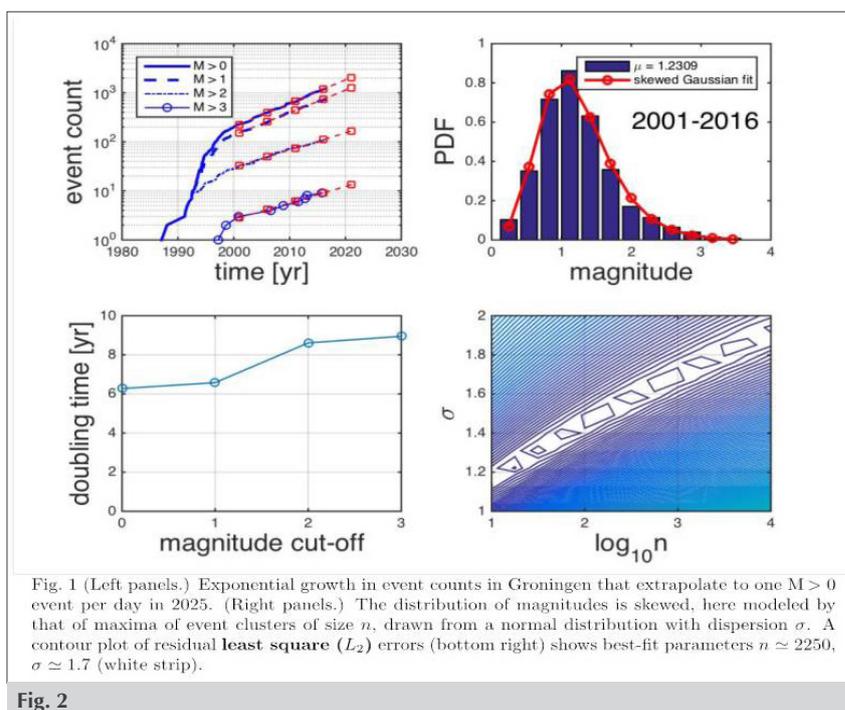


Fig. 1 (Left panels.) Exponential growth in event counts in Groningen that extrapolate to one $M > 0$ event per day in 2025. (Right panels.) The distribution of magnitudes is skewed, here modeled by that of maxima of event clusters of size n , drawn from a normal distribution with dispersion σ . A contour plot of residual **least square** (L_2) errors (bottom right) shows best-fit parameters $n \approx 2250$, $\sigma \approx 1.7$ (white strip).

Fig. 2



Società Chimica Italiana

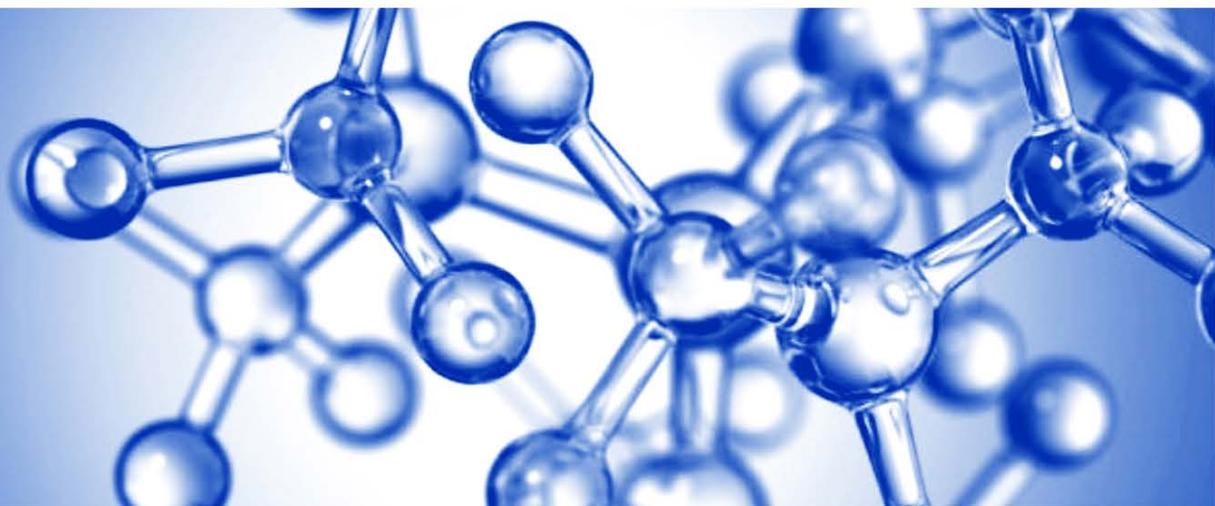


SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA

XXVI

Congresso Nazionale

10-14 Settembre 2017



- ❖ **Chimica per la tutela dell'ambiente e del patrimonio culturale**
- ❖ **Chimica per l'economia circolare**
- ❖ **Chimica per la salute**
- ❖ **Produzione sostenibile e sviluppo economico**
- ❖ **Sessioni tematiche delle Divisioni Scientifiche con la partecipazione dei Gruppi Interdivisionali**
- ❖ **Attività del Gruppo Giovani: *Premio Levi***
- ❖ **Attività del Gruppo Senior: *Chimica e Sport***
- ❖ **Eventi satellite di interesse industriale:**
 - ◆ *Grafene e sue possibili applicazioni industriali*
 - ◆ *Formulazioni nell'industria chimica e farmaceutica*

Centro Congressi dell'Hotel Ariston

Via Laura 13, Paestum, Salerno

www.sci2017.org